JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 123

1929

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lib.
Harv.

Inhalt

zu Band 123

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(August 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Hans Stobbe und Klara Bremer: Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone und ihrer Derivate. (II. Mitteilung über Truxill- und Truxinketone.) Mit 4 Figuren 1

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Walther Ruziczka: Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren. Mit 2 Figuren 61

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidelberg

R. Stollé und W. Reichert: Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester 74

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

R. Stollé und W. Reichert: Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyls und Azodicarbonsäure-dimethylesters 82

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München

L. Vanino und M. Prem: Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore. 7. Mitteilung 85

a. L. d.

Viertes und fünftes Heft

(September 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem

J. Houben und Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen. III.: Synthese des Cotogenins, Protocotoins, Isoprotocotoins und Methylprotocotoins (Oxyleukotins) 89

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Arne Fredga: Über Rhodanpropionsäuren. Mit 2 Fig. 110

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Arne Fredga: Über Selencyanpropionsäuren (II) und α-Selencyanbuttersäuren 129

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag

Kurt Heller und Zeno Fleischhans: Notiz über die Bestimmung von Arylamiden aromatischer Sulfosäuren 146

Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Halle a. S.

Julius August Müller: Über Pal-Euphorbon aus dem Harze von Euphorbia palustris L. 148

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität (Prof. S. S. Nametkin)

Wssewolod Nekrassow und J. F. Komissarow: Über β-Chloräthylester der Kohlen- und Schwefelsäure . . 160

Sechstes, siebentes und achtes Heft

(September 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Werner Gohdes: Über das γ-Phenyl-dihydro-α,α′-picolon 169

Mitteilung aus der technol. Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig

B. Rassow und P. Zickmann: Über das Willstätter-Lignin 189

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey, Leonie Neuhaus und W. Schommer: Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen IX) 235

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Hans Stobbe und Klara Bremer: Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht. Mit 2 Fig. 241

Neuntes Heft

(Oktober 1929)

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Gustav Heller und Alfred Siller: Über α- und β-Isatol 257

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem

J. Houben u. Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen. IV.: Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresolmethyläther und p-Kresol 262

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Josef Zehenter und Fredegar Gosch: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. I. Mitteilung: Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon 276

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag

Harry Raudnitz: Über den Hystazarinäthylenäther . 284

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(November 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Tohoku-Universität in Sendai (Japan)

Mosuke Hayashi: Darstellung von Benzophenonderivaten. I. Teil: Chlorhydroxybenzophenone . . . 289
II. Teil: Chlorhydroxymethylbenzophenone . . . 299
III. Teil: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol 306

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem

J. Houben: Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen. I.: Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen. Von J. Houben und Walter Fischer 313

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Alfred Eckert u. Josef Ganzmüller: Über 9-Amino-fluoren 330

Mitteilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Athen (Direktor: Prof. Dr. G. Matthaiopoulos)

G. Th. Matthaiopoulos und J. N. Zaganiaris: Über Acetonylsulfid 333

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Otto Behaghel und Martin Rollmann: Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren 336

Max Trautz: Nachtrag zu der Arbeit von M. Trautz und und S. Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid–Sulfat-Reaktion 346

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

P. Pfeiffer, R. Seydel und A. Hansen: Über ein dreifaches Spiransystem 347

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

D. Vorländer und Albert Lainau: Die Oxydation von Ammoniumsulfit zu Ammoniumsulfat mittelst Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen. Mit 4 Fig. 351

AUG 29 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 123 · HEFT 1–3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im August 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.
Hans Stobbe und Klara Bremer: Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone und ihrer Derivate. (II. Mitteilung über Truxill- und Truxinketone.) Mit 4 Figuren 1

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.
Walther Ruziczka: Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren. Mit 2 Figuren . . 61

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidelberg.
R. Stollé und W. Reichert: Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester 74

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.
R. Stollé und W. Reichert: Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyls und Azodicarbonsäure-dimethylesters 82

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.
L. Vanino und M. Prem: Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore. 7. Mitteilung 85

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone und ihrer Derivate

(II. Mitteilung über Truxill- und Truxinketone)[1]

Von **Hans Stobbe** und **Klara Bremer**

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 22. April 1929)

Gegenwärtig sind fünf Zimtsäuren, $C_6H_5.CH{:}CH.COOH$, genauer charakterisiert, die stabile α-trans-Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°) und die bei gleicher Temperatur schmelzende metastabile β-trans-Zimtsäure[2]; ferner die drei chemisch isomeren cis-Zimtsäuren[3], die Allo-zimtsäure (Schmp. 68°) und die beiden Iso-zimtsäuren (Schmp. 58° bzw. 42°). Diese Säuren werden nach Stoermer[4], Stobbe, Steinberger[5] und Lehfeldt[6] bei der Bestrahlung ihrer Lösungen und Schmelzen mit Sonnenlicht oder mit längerwelligem Ultraviolettlicht wechselseitig bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes isomerisiert

trans-Säure (gelöst oder geschmolzen) $\rightleftarrows$ cis-Säure (gelöst oder geschmolzen).

Werden hingegen die Zimtsäuren in festem Zustande mit längerwelligem Licht bestrahlt, so erfolgt außer der auch hierbei eintretenden Isomerisierung eine Polymerisation[7]

[1]) Erste Mitteilung Ber. **59**, 2254 (1926).

[2]) Lehmann, Z. f. Krystallogr. Mineral. **10**, 329 (1885).

[3]) Stobbe u. Schoenburg, Ann. Chem. **402**, 187—259 (1914).

[4]) Ber. **42**, 4869 (1909); **44**, 666 (1911); **47**, 1806 (1914).

[5]) Ber. **55**, 2227 (1922).

[6]) Ber. **58**, 2415 (1925).

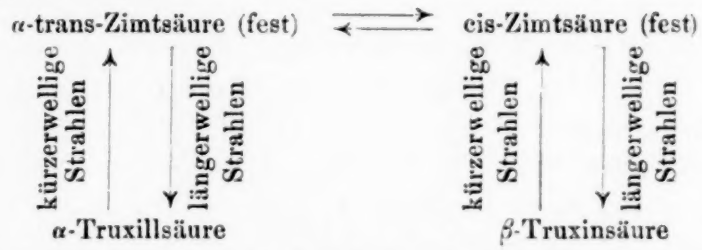
[7]) Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] **51**, 325 (1895); Riiber, Ber. **35**, 2908 (1902); Ciamician u. Silber, Ber. **35**, 4128 (1902); A. W. K. de Jong, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **20**, 55 (1911); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **31**, 262 (1912); Stobbe, Ber. **52**, 666 (1919); Stoermer u. Laage, Ber. **54**, 79 (1921); Stobbe u. Steinberger, a. a. O.

zu Cyclo-butan-di-carbonsäuren. Die stabile, rautenförmige α-trans-Zimtsäure liefert hierbei vornehmlich die α-Truxillsäure (I); die metastabile, nadelförmige β-trans-Zimtsäure[1]) sowie alle drei cis-Zimtsäuren überwiegend die β-Truxinsäure (II), deren Konstitution jüngst von F. Bachér[2]) durch eine nicht photochemische Synthese aus der 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure gestützt worden ist.

I $C_6H_5.CH.CH.COOH$ / $HOOC.CH.CH.C_6H_5$ — 1,3-Diphenyl-cyclobutan-2,4-dicarbonsäure

II $C_6H_5.CH.CH.COOH$ / $C_6H_5.CH.CH.COOH$ — 1,4-Diphenyl-cyclobutan-2,3-dicarbonsäure

Da nun die α-Truxillsäure und die β-Truxinsäure durch kürzerwelliges U.V.-Licht umgekehrt zu trans- bzw. cis-Zimtsäuren depolymerisiert[3]) werden, gilt für diese Übergänge das folgende Schema:



Hiernach bildet sich also bei der Belichtuug einer jeden der vier Säuren ein Reaktionsgemisch, das alle vier Säuren enthalten kann. Das Mengenverhältnis der Komponenten ist abhängig von der Wellenlänge des zur Wirkung gelangenden Lichtes. Außer der α-Truxillsäure und β-Truxinsäure erhielten Stoermer und Laage[4]) bei einer Sonnenbelichtung der festen α-trans-Zimtsäure geringe Mengen von ε-Truxillsäure (0,2 %). Hieraus folgt, daß die Photopolymerisation fast ausschließlich zu den in dem Schema genannten beiden Dimeren führt.

Über das photochemische Verhalten der Zimtsäurederivate geben die folgenden Tabellen Aufschluß. Man findet darin, außer den Säuren selbst, zunächst diejenigen Derivate, bei denen das Wasserstoffatom oder das Hydroxyl des Carboxyls

[1]) Stobbe u. Lehfeldt, a. a. O.
[2]) Ber. **61**, 543 (1928); dies. Journ. [2] **120**, 309 (1929).
[3]) Stobbe u. Steinberger, Ber. **55**, 2231 (1922).
[4]) Ber. **54**, 79 u. 81 (1921).

substituiert sind (Salze, Ester, Amide), zweitens kernsubstituierte Zimtsäuren, drittens solche Derivate, in denen Wasserstoffatome des Äthylenradikals durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Tabelle I

Monomere		Photo-Polymere	Photo-Isomere
C_6H_5-C-H $\|\|$ $H-C-COOH$	trans-Zimtsäure[1]) (fest)	α-Truxillsäure (bis zu 85%)	cis-Zimtsäure
	—	ε-Truxillsäure[2]) (0,2%)	—
	—	β-Truxinsäure (indirekt)	—
	trans-Zimtsäure (gelöst)	—	cis-Zimtsäure
C_6H_5-C-H $\|\|$ $HOOC-C-H$	cis-Zimtsäure[1]) (fest)	β-Truxinsäure (bis zu 68%)	trans-Zimtsäure
	—	α-Truxillsäure (indirekt)	—
	cis-Zimtsäure (gelöst)	—	trans-Zimtsäure
C_6H_5-C-H $\|\|$ $H-C-COOMe$	trans-zimts. Salze[3]) (fest) nach A. W. K. de Jong	α- u. ε-truxills., β- u. δ-truxins.Salze	—
	trans-zimts. Salze[4]) (fest) nach Stobbe und Meyer	α-truxills. u. β-truxins. Salze	cis-zimts. Salze
	trans-zimts. Salze[5]) (gelöst)	—	desgl.
C_6H_5-C-H $\|\|$ $MeOOC-C-H$	cis-zimts. Salze[4]) (fest)	α-truxills. und β-truxins. Salze	trans-zimtsaure Salze

[1]) C. Liebermann, Ber. **23**, 2512 (1890); **28**, 1446 (1895); **42**, 1031 Anm. (1909); Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] **51**, 324 (1895); Riiber, Ber. **35**, 2908 (1902); Ciamician u. Silber, Ber. **35**, 4128 (1902); Stoermer u. seine Schüler, Ber. **42**, 4869 (1909); **44**, 667 (1911); **47**, 1806 (1914); **52**, 1255 (1919); **54**, 79 (1921); Stobbe, Ber. **44**, 960 (1911); **52**, 666 (1919); m. Steinberger, Ber. **55**, 2230 (1922); m. Lehfeldt, Ber. **58**, 2415 (1925); Abel, Diss. Leipzig 1924.

[2]) Stoermer u. Laage, Ber. **54**, 79 (1921).

[3]) Ber. **56**, 818 (1923). [4]) Meyer, Diss. Leipzig 1928.

[5]) Stoermer, Ber. **44**, 666 (1911). Nach einer Privatmitteilung

Tabelle I (Fortsetzung)

Monomore		Photo-Polymere	Photo-Isomere
$C_6H_5.CH:CH.COOR$	trans-Zimtsäure-methylester[1]) (fest)	α-Truxills.-dimethylester	—
	trans-Zimts.-methylester (Schmelze)	tetra- oder pentamerer Ester	—
	trans-Zimts.-äthylester[2]) (flüssig)	trimerer Zimtsäureester	—
	trans-Zimts.-propyl-, iso-amyl, octyl-, benzyl-, allyl-ester[2]) (flüssig)	polymere Zimtsäureester	—
$C_6H_5.CH:CH.CO.NH_2$	trans-Zimtsäureamid[3])	α-Truxillsäurediamid (bis zu 75%)	—
$C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$	trans-Zimts.-anilid[4])	—	—

Man erkennt aus der Tabelle I, daß die Lichtreaktionen der festen trans- und cis-zimtsauren Salze prinzipiell ähnlich verlaufen wie die der zugehörigen Säuren; Bildung von stereoisomeren und dimeren Salzen, vornehmlich vom α-Truxill- und β-Truxinsäuretyp. In wäßriger Lösung werden die Salze lediglich isomerisiert:

$$\text{trans-Salz} \rightleftharpoons \text{cis-Salz.}$$

trans-Zimtsäureamid (fest) wird glatt zu dem α-Truxillsäurediamid dimerisiert; trans-Zimtsäure-anilid ist dagegen lichtstabil.

Wesentlich anders als die Salze und die Amide verhalten sich die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Zimtsäureester. Diese erfahren schon im Dunkeln, schneller im Lichte

---

des Herrn Stoermer wird trans-zimtsaures Natrium in wäßriger Lösung durch Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe bis zu 30% in allo-zimtsaures Natrium umgewandelt. Dieselbe Reaktion vollzieht sich, wenn auch langsamer, durch Einwirkung der längerwelligen U.V.-Strahlen des Sonnenlichts [Stobbe u. Steinberger, Ber. 58, 2862 (1925)].

[1]) Liebermann, Ber. 44, 841 (1911)]; de Jong, Ber. 56, 826 (1923); Stobbe, Ber. 58, 2860 (1925).

[2]) Liebermann, Ber. 44, 841 (1911); 46, 1059 (1913); 48, 1647 (1915); Lippold, Diss. Leipzig 1913; Meyer, Diss. Leipzig 1928.

[3]) Stobbe, Ber. 58, 2860 (1925).

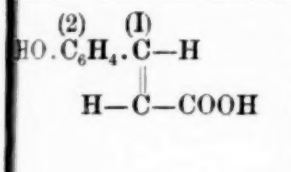
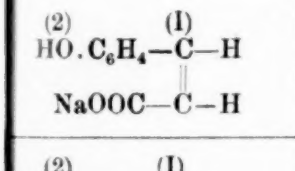
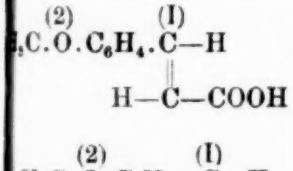
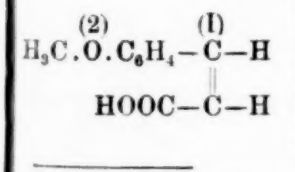
[4]) Stobbe, Ber. 58, 2861 (1925).

eine Umwandlung in amorphe höherpolymere Ester; der Zimtsäure-äthylester liefert beispielsweise ein Trimeres. Sehr bemerkenswert ist, daß der Zimtsäuremethylester in festem Zustande, genau wie die zugehörige Säure zu einem Truxillsäure-dimethylester dimerisiert wird, während der geschmolzene Ester einen tetrameren oder pentameren Ester bildet.

Kernsubstituierte Zimtsäuren und ihre Derivate

In der folgenden Tabelle II ist nur das photochemische Verhalten der festen Säuren verzeichnet. In Lösungen werden diese Säuren nach Stoermer und seinen Schülern ausnahmslos isomerisiert. Eine Polymerisierung in Lösung ist niemals beobachtet worden.

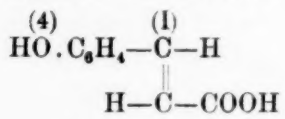
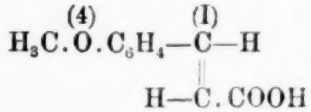
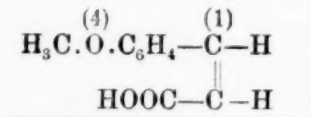
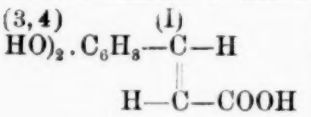
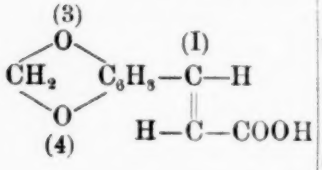
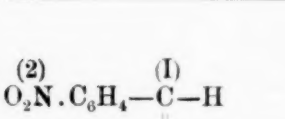
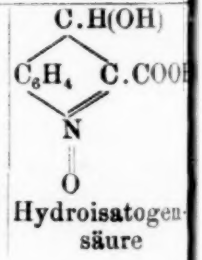
Tabelle II

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
	a) o-Cumarsäure [1]	Di-o-oxy-α-truxillsäure (Bis-o-Cumarsäure)	—
	b) o-cumarsaures Natrium [1]	Bis-o-cumarsaures Natrium	—
	c) cumarinsaures Natrium [1]	desgl.	—
	d) Methyl-o-cumarsäure [2]	Di-o-methoxy-α-truxillsäure (Bismethyl-o-cumarsäure)	—
	e) Methylcumarinsäure [2]	desgl.	—

[1]) Ström, Ber. 37, 1383 (1904); Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] 51, 322 (1895); Stobbe, Chem.-Ztg. 1922, 915; Lehfeldt, Diss. Leipzig 1923; de Jong, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 31, 263 (1922); Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 43, 316 (1924).

[2]) Hohlfeld, Diss. Leipzig 1923 und die Zitate unter [1]).

Tabelle II (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
	f) Äthyl-o-cumarsäure[1])	Bis-äthyl-o-cumarsäure	—
	g) Propyl-o-cumarsäure[1])	Bis-propyl-o-cumarsäure	—
	h) Acetyl-o-cumarsäure[1])	Bis-acetyl-o-cumarsäure	—
	i) p-Cumarsäure[2])	Bis-p-cumarsäure (Spuren)	—
	j) Methyl-p-cumarsäure[3])	—	—
	k) Methyl-p-cumars.-ester[3])	—	—
	l) Methyl-p-cumarinsäure[3])	—	—
	m) trans-Kaffeesäure[4])	kein Dimeres isoliert	—
	n) Piperonylacrylsäure[5])	—	—
	o) Piperonylacrylsäure-ester[5])	—	—
	p) trans-o-Nitrozimtsäure[6])	—	 Hydroisatogensäure

[1]) Vgl. Anm. 2 S. 5.

[2]) Lehfeldt, a. a. O. [3]) Hohlfeld, a. a. O.

[4]) Bücking, Diss. Leipzig 1928. [5]) Hohlfeld, a. a. O.

[6]) Tanasescu, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1074 (1927); Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

Tabelle II (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
(3) (I) $O_2N.C_6H_4-C-H$ ‖ $H-C-COOH$	q) trans-m-Nitrozimtsäure[1])	—	—
(4) (I) $O_2N.C_6H_4-C-H$ ‖ $H-C-COOH$	r) trans-p-Nitrozimtsäure[1])	—	—

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die beiden stereoisomeren o-Oxyzimtsäuren, Cumarsäure (a und b) und Cumarinsäure (c) in festem Zustande leicht zu derselben Biscumarsäure vom α-Truxillsäuretyp polymerisiert werden. Hierin zeigt sich ein wesentlicher Unterschied von den stereoisomeren Zimtsäuren, die zwei verschiedene Dimere vom Truxill- und Truxinsäuretyp liefern. Die Alkyl-cumar- (d, f, g) und Cumarinsäuren (e) und die Acetylcumarsäure (h) verhalten sich ganz analog wie die Cumarsäure und die Cumarinsäure selbst.

Sehr bemerkenswert ist, daß die p-Cumarsäure (i) nur wenig Bis-p-cumarsäure, die Methyl-p-cumarsäure (j), die Dioxyzimtsäuren (Kaffeesäure) (m) und deren Methylenäther (Piperonylidenacrylsäure) (n), keine Neigung zur Polymerisation zeigen. Die Stellungen der Oxy- bzw. Alkoxygruppen (-o- oder -p-) am Benzolkern haben einen wesentlichen Einfluß auf das photochemische Verhalten der Säuren.

Die drei strukturisomeren Nitrozimtsäuren (p, q, r) sind bisher noch nicht dimerisiert worden. Die Nitrogruppen wirken ebenso polymerisationsverhindernd wie die Oxygruppe in p-Stellung.

Eine Isomerisation der festen kernsubstituierten Zimtsäuren ist bisher mit nur einer Ausnahme [o-Nitrozimtsäure (p)] nicht beobachtet worden; Unterschied von den trans- und cis-Zimtsäuren.

[1]) Bretschneider, a. a. O.

Zimtsäurederivate, in denen Wasserstoffatome des Äthylenradikals durch Alkyl-, Phenyl-, Carboxyl-, Cyan-, Acetyl-, Benzoyl- ersetzt sind.

Tabelle III

Monomere		Photo-Dimere
$C_6H_5.CH:C(CH_3).COOH$	a) α-Methylzimtsäure [1])	—
$C_6H_5.CH:C(C_2H_5).COOH$	b) α-Äthylzimtsäure [2])	—
$C_6H_5.CH:C(C_6H_5).COOH$	c) α-Phenylzimtsäure [1])	—
$C_6H_5.C(CH_3):CH.COOH$	d) β-Methylzimtsäure [2])	Bis-β-Methylzimtsäure
$C_6H_5C(C_6H_5):CH.COOH$	e) β-Phenylzimtsäure [2])	—
$C_6H_5.CH:C(COOH)_2$	f) Benzalmalonsäure [3])	—
$C_6H_5.CH:C(CN).COOH$	g) Benzalcyanessigsäure [4])	—
$C_6H_5.CH:C(CN).COOC_2H_5$ . . .	h) Benzalcyanessigsäureester [4])	—
$C_6H_5.CH:C(COCH_3).COOC_2H_5$ . .	i) Benzalacetessigester [5])	—
$C_6H_5.CH:C(COC_6H_5).COOC_2H_5$ . .	j) Benzal-benzoylessigester [5])	—
$CH_3.\overset{(2)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:C(CN).COOC_2H_5$	k) o-Methoxy-cyanessigsäureester [4])	Di-o-methoxy-dicyan-truxillsäureester
$CH_3.\overset{(4)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:C(CN).COOC_2H_5$	l) p-Methoxy-cyanessigsäureester [4])	—
$CH_3.\overset{(4)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:C(COCH_3).COOC_2H_5$	m) Anisalacetessigester [5])	Bis-Anisalacetessigester
$CH_3.\overset{(4)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:C(COC_6H_5).COOC_2H_5$	n) Anisal-benzoylessigester [5])	—
$(\overset{(3,4)}{CH_2.O_2}).C_6H_3.\overset{(1)}{CH}:C(CN).COOC_2H_5$	o) Piperonyliden-cyanessigsäureester [4])	—

[1]) Stoermer, Ann. Chem. **409**, 36 (1915); Ber. **50**, 959 (1917).
[2]) Stoermer u. Foerster, Ber. **52**, 1263 (1919).
[3]) Walter, Diss. Leipzig1924. [4]) Anders, Diss. Leipzig 1925.
[5]) Abel, Diss. Leipzig 1924.

Die ersten drei Gruppen (a—j) enthalten Derivate der Zimtsäure und des Zimtsäureesters, die vierte Gruppe (k—o) Derivate des Anisal- und des Piperonylidenessigsäureesters. Sämtliche α-substituierten Zimtsäuren bezüglich Zimsäureester zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Von den β-substituierten Zimtsäuren (d—e) ist die β-Phenylzimtsäure (e) auch noch lichtstabil, hingegen die β-Methylzimtsäure (d) als einzigste der drei Gruppen photodimerisierbar.

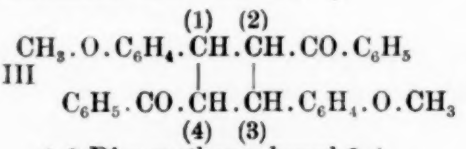
Während der α-Cyanzimtsäureester (Benzalcyanessigsäureester) (h) lichtstabil ist, wird der α-Cyanmethylcumarsäureester (k) (o-Methoxycyanessigester) leicht dimerisiert. Letzterer verhält sich so wie der nicht substituierte Methyl-cumarsäureester. Die in α-Stellung befindliche Cyangruppe hindert also in diesem Falle nicht die Polymerisierbarkeit.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Anisalacetessigesters (m), der im Gegensatz zu dem Methyl-p-cumarsäureester leicht polymerisierbar ist. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten zwischen der Konstitution und Lichtempfindlichkeit lassen sich hieraus noch nicht erkennen.

Die Chalkone und ihre Dimeren

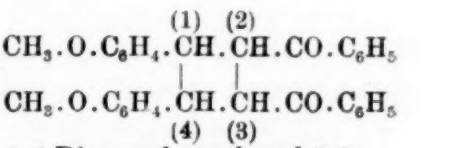
In Anlehnung an die Arbeiten über Arylacrylsäuren und deren Derivate hat Stobbe im Verein mit mehreren Schülern einige Ketone vom Typus der Chalkone Ar.CH:CH.CO.Ar auf ihre Photopolymerisierbarkeit geprüft. So wurde bei der Belichtung des festen p-Methoxychalkons (Anisalacetophenon) $CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_5$ ein Dimeres A (Schmp. 164°) erhalten, das durch Säuren, Alkalien, Essigsäureanhydrid leicht zu einem Dimeren B (Schmp. 191—192°) isomerisiert wird.[1] Beide Dimere sind gesättigte Diketone, für die zunächst die Formeln III oder IV[2]

III



1,3-Di-p-methoxyphenyl-2,4-dibenzoyl-cyclobutan (Truxillketon)

IV



1,4-Di-p-methoxyphenyl-2,3-dibenzoyl-cyclobutan (Truxinketon)

[1] Stobbe u. Annemarie Hensel, Ber. 59, 2254 (1926).

[2] III entspricht der Truxillsäureformel I; IV der Truxinsäureformel II (S. 2).

zu diskutieren waren. Formel IV ist die wahrscheinlichere, weil beide Dimeren bei der trockenen Destillation nicht nur Depolymerisationen zu dem monomeren Chalkon erleiden, sondern auch in beträchtlichem Maße zu p-Dimethoxystilben, $CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.C_6H_4.O.CH_3$, gespalten werden. Diese letztere Reaktion ist nur erklärlich bei Zugrundelegung der Formel IV.

Bei der Bestrahlung des unsubstituierten Chalkons, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$, erhielten Stobbe und Hensel[1]) zwei verschiedene Dimere (Schmp. 124° und 222°); das erstere bei der Bestrahlung von Lösungen neben sehr viel Harz, das zweite bei der Bestrahlung des festen suspendierten Chalkons. Da hierbei zunächst nur geringe Ausbeuten erzielt wurden, und damals ein näheres Studium der beiden Photodimeren nicht ausführbar war, haben wir diese Versuche nochmals aufgenommen und sie dann weiter auf viele andere Chalkonderivate, das p′-Methylchalkon, p-Methylchalkon, p,p′-Dimethylchalkon, p-Methoxy-p′-methylchalkon, p,p′-Dimethoxychalkon, Methylen-3,4-dioxychalkon, β-Methylchalkon (Dypnon) und auf das α-Methyl-p′-methoxychalkon ausgedehnt.

Die Belichtungen des festen (bzw. geschmolzenen), suspendierten oder gelösten Chalkons wurden in Glas-, Uviol- oder Quarzglasgefäßen bei Gegenwart von Luft, Kohlendioxyd oder im Vakuum ausgeführt. Hierbei konnten je nach den Versuchsbedingungen drei dimere Chalkone $(C_{15}H_{12}O)_2$ isoliert werden. Dimeres A (Schmp. 124°) bis zu 35%, Dimeres B (Schmp. 225—226°)[2]) bis zu 11% und Dimeres C (Schmp. 178°) bis zu 7,5%. Die Ergebnisse der zahlreichen Belichtungsversuche sind der besseren Übersicht wegen tabellarisch angeordnet.

---

[1]) Ber. **59**, 2260 (1926).

[2]) Die früher [Ber. **59**, 2261 (1926)] ausgesprochene Vermutung, daß dieses Photodimere identisch sei mit der von Johannes Wislicenus und Lehmann [Ann. Chem. **302**, 204 (1898)] durch Reduktion des Dibenzoyl-diphenyl-butadiëns gebildeten Verbindung $C_{30}H_{24}O_2$ (Schmp. 220° bis 222°) hat sich nicht bestätigt. Vgl. die fünf Beweise der Nichtidentität auf S. 45 ff. dieser Abhandlung.

Versuchsreihe I

Die in der ersten Spalte erwähnten Lichtfilter sind Glas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 330\ \mu\mu$, Uviolglas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 270\ \mu\mu$, Quarzglas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 180\ \mu\mu$, Normal-Uviolglas-Blaufilter, durchlässig für die Strahlen zwischen $\lambda = 490\ \mu\mu$ und $\lambda = 280\ \mu\mu$, Chininsulfatlösung, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 400\ \mu\mu$.

In der dritten Spalte sind die Belichtungszeiten an der Quarzquecksilberlampe nach Stunden, im Sonnenlicht nach Tagen und Sonnenscheindauer verzeichnet. Die Angabe der Sonnenscheinstunden S^h ist Tabellen entnommen, die uns in dankenswerter Weise von dem Direktor des hiesigen geophysikalischen Institutes Herrn Professor Dr. Weickmann zur Verfügung gestellt wurden. Die Belichtungen (a—m) des festen oder suspendierten Chalkons sind meist in Gegenwart von Luft ausgeführt, ausgenommen c und j im Vakuum.

Man ersieht, daß unter den in dieser Tabelle angegebenen Bedingungen das feste, geschmolzene oder in Wasser suspendierte Chalkon nur zu den beiden ersten Dimeren A und B polymerisiert wird. Die relativen Ausbeuten sind in hohem Maße abhängig von der Wellenlänge des Lichtes.

Im Strahlenbereich bis hinab zu 400 $\mu\mu$ (Versuch a): fast nur B.
„ „ „ „ „ 330 $\mu\mu$ (Versuch b—j): durchschnittlich dreimal soviel A als B.
„ „ von 490—270 $\mu\mu$ (Versuch k): nur A.
„ „ bis hinab zu 180 $\mu\mu$ (Versuch l und m): durchschnittlich 40 mal soviel A als B.

Hiernach vermindert sich also die Ausbeute an B stufenweise mit der Anreicherung an kürzer- bzw. kürzest-welligen Strahlen.

Zusätze von Salzsäure und Quecksilberchlorid zu den wäßrigen Suspensionen (Versuch f und g), Änderung der Gashülle bzw. Ersatz durch Vakuum (Versuch c und j) sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeuten.

Eine Verlängerung der Belichtungszeit ist nur für die ersten Stadien der Reaktion von Bedeutung; später tritt ein Stillstand ein, weil die in der Reaktion gebildeten braunen

Versuchsreihe I

Belichtung des festen oder suspendierten Chalkons

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregatzustand	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Prozente des Belichtungsprod. an Dimeren		Harze neben unverändertem Chalkon
			Dimeres A %	Dimeres B %	
a) Sonne; Glas Chininsulfatlösung	fest	65 Tage (274 S^h)	Spuren	11,4	gelb; geruchlos
b) Sonne; Glas	desgl.	desgl.	16,3	5	braun; Geruch nach Benzaldehyd
c) desgl.	desgl.	desgl.	19,4	6,3	gelb; geruchlos
d) desgl.	desgl.	132 Tage	14,6	2,7	braun
e) Sonne; Glas	fest in wäßriger Suspension	65 Tage (274 S^h)	11	5	gelb; geruchlos
f) desgl.	desgl. + HCl	desgl.	10	3,8	desgl.
g) desgl.	desgl. + $HgCl_2$	desgl.	13	5	braun; Geruch nach Benzaldehyd
h) desgl.	desgl.	83 Tage	10	4	desgl.
i) desgl.	desgl.	110 „	10	4	desgl.
j) desgl.	desgl.	85 „	10	4,2	desgl.
k) U.V.-Lampe; N.U.-Blaufilter	fest	94^h	8	—	braun
l) U.V.-Lampe; Quarz	desgl.	66^h	9,6	0,4	desgl.
m) U.V.-Lampe; Uviolglas	fest in wäßr. Susp. + $HgCl_2$	182^h	11,7	0,33	desgl.

Harze die für die Polymerisation wirksamen Strahlen absorbieren.

Die nun folgende Versuchsreihe II gibt Aufschluß über das photochemische Verhalten des gelösten Chalkons. Außer den schon von A. Hensel benutzten Lösungsmitteln, Chloroform und Eisessig, wurden noch Äthylalkohol und Benzol verwandt, teils allein, teils mit Zusätzen von Salzsäure, Piperidin, Erythrosin, Chlorophyll oder Jod.

Versuchsreihe II

Belichtungen des gelösten Chalkons

Lichtquelle und Lichtfilter	Lösungsmittel	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Prozente des Belichtungsproduktes an Dimeren			Harze
			Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	
a) Sonne; Glas	Eisessig	132 Tage	24	—	—	tiefbraun
b) desgl.	desgl.	desgl.	30	—	—	desgl.
c) desgl.	$CHCl_3$	desgl.	31,4	—	—	hellgelb
d) desgl.	desgl.	desgl.	35	—	—	desgl.
e) desgl.	Benzol	desgl.	10	—	—	braun
f) desgl.	Benzol + J	desgl.	5	—	—	dunkelbraun
g) desgl.	Äthylalkohol	69 Tage (574 S^h)	22,5	—	—	gelb
h) Sonne; Uviolglas	desgl.	desgl.	22,5	—	—	desgl.
i) Sonne; Glas	desgl. + Erythrosin	desgl.	22,5	—	—	gelbrot
j) Sonne; Uviolglas	desgl. + Erythrosin	desgl.	22,5	—	—	desgl.
k) Sonne; Glas	desgl. + Chlorophyll	desgl.	6	1	—	dunkelgrün
l) Sonne; Uviolglas	desgl. + Chlorophyll	desgl.	7,5	1,5	—	desgl.
m) desgl.	Benzol	desgl.	22,5	—	—	hellbraun
n) desgl.	Benzol + J	desgl.	7,5	—	—	dunkelbraun
o) Sonne; Glas	$CHCl_3$	desgl.	23	—	—	gelb
p) desgl.	$CHCl_3$ + J	desgl.	15	—	—	braun
q) desgl.	Äthylalkohol + HCl	36 Tage	21,3	—	—	desgl.
r) U.V.-Lampe; Glas	Äthylalkohol	147^h	9	—	—	desgl.
s) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	147^h	12,3	—	—	desgl.
t) U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	147^h	12,3	—	—	desgl.
u) U.V.-Lampe; Glas	$CHCl_3$	210^h	6,7	—	—	desgl.
v) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	210^h	11,7	—	—	desgl.
w) U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	210^h	9,3	—	—	desgl.
x) U.V.-Lampe; Glas	Benzol	200^h	2	—	—	desgl.
y) desgl.	Benzol + J	200^h	—	—	7,5	dunkelbraun

Bezüglich der Lichtfilter und Belichtungszeiten gilt hier das gleiche wie in Versuchsreihe I. Die vorstehenden Versuche a—g des gelösten Chalkons sind mit Ausnahme von b und d sämtlich in Gegenwart von Luft ausgeführt; b im Vakuum, d in einer Kohlendioxydatmosphäre.

Hieraus folgt, daß bei fast allen Versuchen des gelösten Chalkons, unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes, nur das Dimere A entsteht. Die Ausbeuten an A sind ähnlich in Eisessig, Chloroform und Äthylalkohol; in Benzol dagegen wesentlich geringer. Die Gashülle: Luft, Kohlensäure und auch Vakuum haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeuten an A. Zusätze von Salzsäure und Erythrosin zu alkoholischen Chalkonlösungen (i, j, q) ebenfalls nicht. Wesentlich anders wirken aber Zusätze von Chlorophyll zu alkoholischen Chalkonlösungen. Aus k und l geht hervor, daß das Chlorophyll die Ausbeute an Dimerem A etwa auf $^1/_3$ herabsetzt, dafür aber die Bildung des Dimeren B begünstigt; nur in diesem einen Falle konnte das Dimere B, zu 1—1,5%, aus einer belichteten Lösung gewonnen werden.

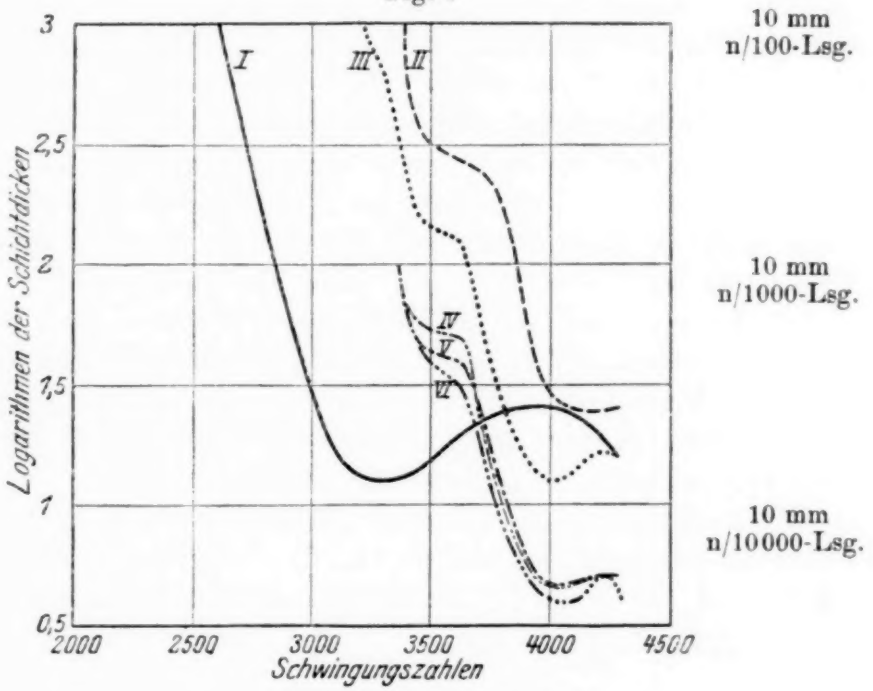
Im Sonnenlichte bestrahlte jodhaltige Chloroform- und Benzollösungen lieferten, wie fast immer, das Dimere A (f, n, p), jedoch in weit geringerer Ausbeute als bei jodfreien Benzollösungen. Das Jod wirkt hier nicht etwa wie sonst beschleunigend auf den Lichtvorgang, sondern wegen seiner großen Absorption im U.V.-Gebiet als Strahlenfilter und demnach also polymerisationsverzögernd. Außerdem scheint das Jod noch eine andere Lichtreaktion auszulösen, die zur Bildung eines dritten, aber bisher allerdings nur einmal beobachteten, dimeren Chalkons C (Schmp. 178°) geführt hat.

Durch alle diese in Lösungen ausgeführten Versuche (a—y) unterscheidet sich das Chalkon, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$, wesentlich von den analog konstituierten Zimtsäuren, $C_6H_5.CH{:}CH.COOH$, die bisher in Lösungen immer nur isomerisiert, dagegen niemals polymerisiert worden sind. Die Neigung zur Polymerisation ist beim gelösten Chalkon sogar noch größer als bei dem festen Chalkon. Während also für die Lösungen des Chalkons und der Zimtsäure große Unterschiede vorhanden sind, zeigt das photochemische Verhalten dieser beiden Substanzen in fester Form insofern eine große Analogie,

als beide, Chalkon und Zimtsäure, bei der Belichtung je zwei Dimere liefern.

Die drei Dimeren A, B, C verhalten sich indifferent gegen eine kalte sodaalkalische Permanganatlösung. Sie addieren kein Brom und sind, wie Fig. 1 zeigt, weit lichtdurchlässiger als das monomere Chalkon.

Fig. 1



Alkoholische Lösungen

I ———— Chalkon (Schmp. 57°)
II – – – – – – Dihydrochalkon (Schmp. 72°)
III · · · · · · Photodimeres Chalkon A (Schmp. 124°)
IV – – ·· – – ·· Dimeres Chalkon D (Schmp. 195°) (S. 17)
V – · – · – · – Photodimeres Chalkon B (Schmp. 225—226°)
VI – ··· – ··· Photodimeres Chalkon C (Schmp. 178°)

Die Endabsorptionen der drei Dimeren für 10 mm einer n/1000-Lösung sind gegenüber der Endabsorption des Monomeren für die gleiche Schichtdicke um 500 (B, C) bzw. 800 (A) Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen U.V. verschoben. Die Kurve des Monomeren weist ein Band auf, die Kurven der Dimeren ebenfalls ein Band in starker Verdünnung und dazu noch die Andeutungen eines Bandes bei höherer Konzentration. Die Maxima der Absorption der drei Dimeren

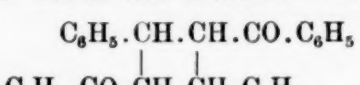
($1/\lambda = 4000$) sind untereinander nahezu gleich, sie sind aber gegenüber dem Maximum des Monomeren ($1/\lambda = 3300$) um 700 Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen U.V. gerückt. Die Dimeren sind also in chemischer und optischer Beziehung gesättigte Verbindungen.

Da nun die Bis-chalkone Additionsprodukte von zwei gleichen Molekülen sind, war es angezeigt, sie mit anderen gesättigten Chalkon-additionsprodukten, z. B. dem Dihydrochalkon (Benzylacetophenon)[1]), $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, zu vergleichen (vgl. Fig. 1, Kurve Nr. II). Man erkennt, daß die Kurve der Dihydroverbindung ganz ähnlich verläuft wie die der Dimeren, daß sie aber noch weiter nach dem kürzerwelligen U.V.-Gebiet verschoben ist. Ihre Endabsorption für 10 mm einer n/1000-Lösung liegt bei $1/\lambda = 3850$, zwei flache Bänder sind bei $1/\lambda = 3650$ und $1/\lambda = 4150$ angedeutet.

Die Kurven dieser sechs Substanzen, des Chalkons, der vier Dimeren und des Dihydrochalkons, folgen also dem von Stobbe[2]) aufgestellten Gesetze, nach dem die Lichtabsorption eines Dimeren immer zwischen den Lichtabsorptionen des Monomeren und der Dihydroverbindung liegt.

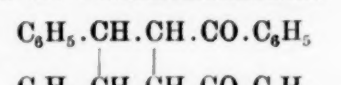
Die Konstitution der dimeren Chalkone wäre in Analogie zu dem Bis-p-methoxy-chalkon oder zu den Truxill- und Truxinsäuren durch die Formel V oder VI zu veranschaulichen.

V



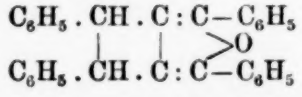
1,3-Diphenyl-2,4-dibenzoyl-cyclobutan. — Truxillketon (1,5-Diketon)

VI



1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-cyclobutan. — Truxinketon (1,4-Diketon)

Um die Entscheidung zwischen der 1,5- oder der 1,4-Diketonnatur zu treffen, wurde zunächst versucht, die Dimeren in Furfuranderivate überzuführen:



Das Dimere A bleibt beim vierstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid, abgesehen von einer geringen Verharzung, unverändert. Das Dimere B liefert unter den gleichen Bedin-

[1]) Untucht, Diss. Leipzig 1924, S. 21.

[2]) Z. f. angew. Chem. 39, 673 (1926).

gungen zwar auch kein Furfuranderivat[1]), wohl aber ein neues isomeres Dimeres D (Schmp. 195°).

Das Dimere A bildet leicht ein Dioxim und ein Disemicarbazon, das Dimere B hingegen kein Oxim und bei Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung kein Disemicarbazon, sondern wiederum das vierte Dimere D. Die beiden Dimeren A und B sind bei der Bestrahlung ihrer Krystalle mit kurzwelligem U.V.-Licht (Quarzgefäße) sehr beständig. Ihre farblosen Chloroformlösungen erleiden dagegen schon nach kurzer Zeit mehrfache Farbänderung. So wird die Lösung des niedrig schmelzenden Dimeren A schon nach einer Stunde grünlichgelb, die Lösung des Dimeren B erst nach 40 Stunden; ein Umschlag nach Braun tritt bei A nach 10 Stunden, bei B nach 80 Stunden auf. Dieses deutet darauf hin, daß bei beiden Dimeren zuerst eine Depolymerisation zu dem grünlichgelben Monomeren erfolgt, und daß dieses dann im weiteren Verlaufe der Bestrahlung in ein braunes Harz verwandelt wird. Dieses braune Harz tritt auch auf bei der Insolation einer Chloroformlösung (mit oder ohne Jod). Eine Depolymerisation der Dimeren erfolgt höchstwahrscheinlich auch ohne Mitwirkung des Lichtes bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure.

Das Dimere A ist in Eisessiglösung beständig gegen Wasserstoffsuperoxyd und gegen eine von Glücksmann[2]) empfohlene alkalische Permanganatlösung; wird aber durch konz. Salpetersäure unter starker Spaltung zu Benzoesäure und zu harzigen Produkten oxydiert. Das nach Formel VI zu erwartende Oxydationsprodukt, das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, ist trotz eifrigen Suchens niemals beobachtet worden. Diese Versuche haben also keine Entscheidung zwischen Formel V und VI gebracht.

Die beiden Dimeren A und B lassen sich weder beim schnellen noch langsamen Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. — Aus dem Dimeren A wurden beim schnellen Destillieren (2 g in 5 Minuten) Spuren von Benzoesäure, Stilben (4%), Spuren von monomerem Chalkon und

[1]) Vgl. hierzu das Bis-anisalacetophenon (Dimeres A), das durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ebenfalls nicht in ein Furfuranderivat übergeführt wird, sondern auch ein stereoisomeres Dimeres B bildet [Ber. 59, 2256 (1926)].

[2]) Monatsh. Chem. Wien 10, 770 (1889); 11, 248 (1890).

braunes Harz erhalten. Bei der langsamen Destillation (1 g in 1 Stunde) konnte Benzoesäure, etwa 20% Stilben, Harz, Kohleflitterchen und eine rote, spröde, glasige Masse gewonnen werden. — Das Dimere B wurde beim Destillieren (0,5 g in $^1/_2$ Stunde) zu etwa 60% in monomeres Chalkon gespalten. Spuren von Stilben, die dem monomeren Chalkon beigemengt waren, ließen sich nur durch die charakteristische violette Fluorescenz an der Quarzquecksilber-Analysenlampe nachweisen. Nebenher war wenig Benzoesäure gebildet. Die Kolbenrückstände bestanden aus Kohleflitterchen und einer rotbraunen glasigen Masse.

Vergleicht man die Destillationsprodukte der Dimeren A und B, so erkennt man, daß ihre Spaltung nach verschiedenen Richtungen erfolgt sein muß. Das aus A gewonnene Stilben, $C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5$ (4% schnell und 20% langsam), kann nur durch Spaltung eines Bis-Chalkons vom Truxinketontyp

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

mit fortlaufender Kette $C_6H_5.CH.CH.C_6H_5$ erfolgt sein. Formel VI ist daher der wahrscheinlichere Ausdruck für das Dimere A.[1])

[1]) Die Versuche, diese Formel durch eine Synthese, nicht photochemischer Art, in Anlehnung an die Bachérsche Truxinsäuresynthese (a. a. O.) zu stützen, sind bereits im Gange. Es soll aus Stilbendibromid (1 Mol) und Natriumbenzoylessigester (2 Mol) der 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoylbutan-2,3-dicarbonsäureester hergestellt, dieser in Form seiner Natriumverbindung mit Hilfe von Brom oder Jod durch Ringschluß in ein Cyclobutanderivat übergeführt werden, aus dem dann nach erfolgter Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Truxinketon VI erwartet wird. Folgende Formeln sollen die Reaktionskette veranschaulichen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.Br \quad CH_2.(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.Br + CH_3.(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \qquad C_6H_5.CH.CH.(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \longrightarrow \quad C_6H_5.CH.CH.(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \qquad C_6H_5.CH.C(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \xrightarrow{Br_2, J_2} \quad C_6H_5.CH.C(COOC_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \xrightarrow{\text{Verseif.; } CO_2\text{-Abspalt.}} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \end{array} \end{array} \qquad (VI)$$

Das Dimere B wird dagegen größtenteils zum monomeren Chalkon gespalten. Daraus kann geschlossen werden, daß dem Dimeren B die Formel des Truxillketons zukommen muß, weil dieses bei der Aufspaltung des Vierringes nach beiden Richtungen

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Hieraus ergibt sich die Parallelität, daß sowohl der Ester wie das Chalkon durch Belichtung in Lösung zu den niedrig schmelzenden Dimeren vom Truxinketontyp, in fester Form dagegen zu höher schmelzenden Dimeren vom Truxillketontyp polymerisiert werden. Das Dimere D erhält wegen seiner nahen genetischen Beziehungen zu B selbstverständlich die Formel V. Es ist also stereoisomer mit B.

Da die Derivate der Zimtsäure mit veränderter Carboxylgruppe (Salze, Ester, Amide) größtenteils photopolymerisierbar sind (S. 3 ff.), lag es nahe, auch die Derivate des Chalkons mit veränderter Carbonylgruppe (Thiochalkone, Oxime, Semicarbazone) in gleicher Richtung zu prüfen.

Thiochalkon. Bei seinen Versuchen, das Thiochalkon, $C_6H_5.CH{:}CH.CS.C_6H_5$, durch Sättigung einer gekühlten alkoholischen Lösung des Chalkons mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff in Abwesenheit von Licht herzustellen, erhielt Emil Fromm[1]) das „bimolekulare Benzyliden-thioacetophenon“:

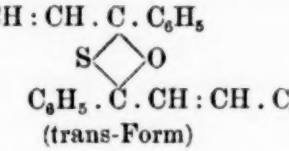
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH . C . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad S \diagdown\diagup S \\ C_6H_5 . CH : CH . C . C_6H_5 \end{array} ,$$

also ein ungesättigtes dimeres Thiochalkon. Dieser Vorgang ist ganz verschieden von der Polymerisation des Chalkons. Während sich bei letzterem die Restvalenzen der Äthylenlücken absättigen unter Bildung eines gesättigten Cyclobutanderivates, treten bei dem Thiochalkon nur die Restvalenzen des Schwefelatoms in Funktion unter Bildung eines ungesättigten Dimeren mit kohlenstoff-schwefelhaltigem Vierring. Der Unterschied der beiden Polymerisationsvorgänge besteht also letzten Endes darin, daß das Schwefelatom im Thiochalkon weit größere Beträge an Restvalenzen entfaltet als das Sauerstoffatom im Chalkon, und daß in den beiden monomeren Verbindungen gleichsam eine Konkurrenz zwischen den Restvalenzen der Äthylenlücke und des Sauerstoff- bezüglich Schwefelatoms zutage tritt.

Wie groß die Partialvalenzbeträge des Schwefelatoms im Thiochalkon sind, erhellt auch wohl daraus, daß Fromm

[1]) Ber. 41, 3646 (1908).

beim Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte, mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung des Chalkons zwei stereoisomere Duplo-benzyliden-acetophenon-monosulfide,

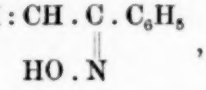


(trans-Form)

erhielt, daß also ein Molekül des Thiochalkons an ein Molekül des Chalkons unter Schwefel–Sauerstoffbindung addiert wird.

Eine photochemische Untersuchung dieser Vorgänge erschien bei der schon im Dunkeln vorhandenen großen Polymerisationsneigung des Thiochalkons zwecklos.

Anti-chalkon-oxim. Im Gegensatz zu dem Thiochalkon zeigt das nach Henrich[1]) dargestellte Anti-chalkon-oxim,



keine Neigung zur Polymerisation. Es ist in fester Form gegen Sonnenlicht sehr beständig. Eine 81 tägige Bestrahlung unter Glasfilter hatte eine nur ganz geringe Verharzung zur Folge. Die farblose Chloroformlösung des Anti-chalkon-oxims färbte sich an der Quarz–Quecksilberlampe im Strahlengebiet bis hinab zu 270 $\mu\mu$ nach 20 Stunden grünlichgelb, dann im weiteren Verlaufe von 127 Stunden allmählich bräunlich. Ein polymerer Körper war nicht entstanden. Aus dem Auftreten der grünlichgelben Farbe darf vermutet werden, daß das Oxim unter Rückbildung des monomeren Chalkons partiell gespalten wird, und daß dieses dann verharzt.

Chalkonsemicarbazone. Isidor Morris Heilbron und Forsyht James Wilson[2]) erhielten aus dem Chalkon und Semicarbazidchlorhydrat zwei farblose Semicarbazone, das α-Semicarbazon (Schmp. 168°) und das γ-Semicarbazon (Schmp. 179—180°). Das erstere verwandelt sich bei 33 tägiger Sonnenbestrahlung (einschließlich 359 Sonnenscheinstunden) in eine braune Krystallmasse, die zur Hälfte aus einem Harz, zur anderen Hälfte aus unverändertem Semicarbazon besteht. Ein

[1]) Ann. Chem. **351**, 179 (1907).

[2]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 1482 (1912); **103**, 1504 (1913).

Photodimeres war also, ebenso wie bei dem belichteten Antichalkon-oxim, nicht aufzufinden. Wohl aber erfahren das γ-Semicarbazon und zahlreiche andere Semicarbazone ungesättigter Ketone schon im diffusen Tageslicht höchst eigenartige Umlagerungen zu gelben Isomeren. Wir haben diese Vorgänge eingehend studiert, heben aber deren Erörterung für eine demnächst erscheinende Sonderabhandlung auf.

Das p'-Methylchalkon und seine Dimeren

Das p'-Methylchalkon, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_4.CH_3$, tritt nach Weygand und Matthes[1]) in verschiedenen Formen auf. Wir haben nur die bei 74—75° schmelzende α-Form in der beim Chalkon (S. 11) geschilderten Weise belichtet: entweder als Krystallpulver oder als Lösungen in Glas, Uviolglas und Quarzglasgefäßen bei Gegenwart von Luft. Je nach den Versuchsbedingungen konnten hierbei vier isomere Bis-p'-Methylchalkone vom Truxill- und Truxinketontyp isoliert werden: Das Dimere A (Schmp. 114°), das Dimere B (Schmp. 218°), das Dimere C (Schmp. 205°) und das Dimere D (Schmp. 243°).

Aus der nachstehenden Versuchsreihe III sind die Resultate der Belichtungen zu ersehen. Die Belichtungsprodukte enthielten in allen Fällen neben den Dimeren ein gelbliches Harz und unverändertes monomeres p'-Methylchalkon.

Versuchsreihe III[2])

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregatzustand	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Prozente der Belichtungsprodukte an Dimeren			
			Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	Dimeres D %
a) Sonne; Glas	fest	83 Tage (486 S^h)	—	—	6,5	6,5
b) desgl.	Äthylalkohol-lösung	16 Tage (135 S^h)	45	Spuren	—	—

[1]) Ann. Chem. **449**, 29 (1926). Vgl. auch Weygand, Bauer u. Hennig, Ber. **62**, 568 (1929).

[2]) Der Raumersparnis wegen sind nicht alle Versuche angeführt.

Versuchsreihe III (Fortsetzung)

	Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregatzustand	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Prozente der Belichtungsprodukte an Dimeren			
				Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	Dimeres D %
e)	U.V.-Lampe; Glas	fest	55h	—	—	—	3
	desgl.	fest	110h	—	—	—	3
	desgl.	fest	145h	—	—	3	—
f)	U.V.-Lampe; Glas	Äthylalkohol-lösung	128h	1,4	2	—	—
g)	U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	128h	2,6	3,4	—	—
h)	U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	128h	2,6	3,4	—	—
i)	U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	110h	—	3	—	—
			150h	Mischung von A u. B 8		—	—
k)	U.V.-Lampe; Uviolglas	Chloroform	145h	—	—	—	—

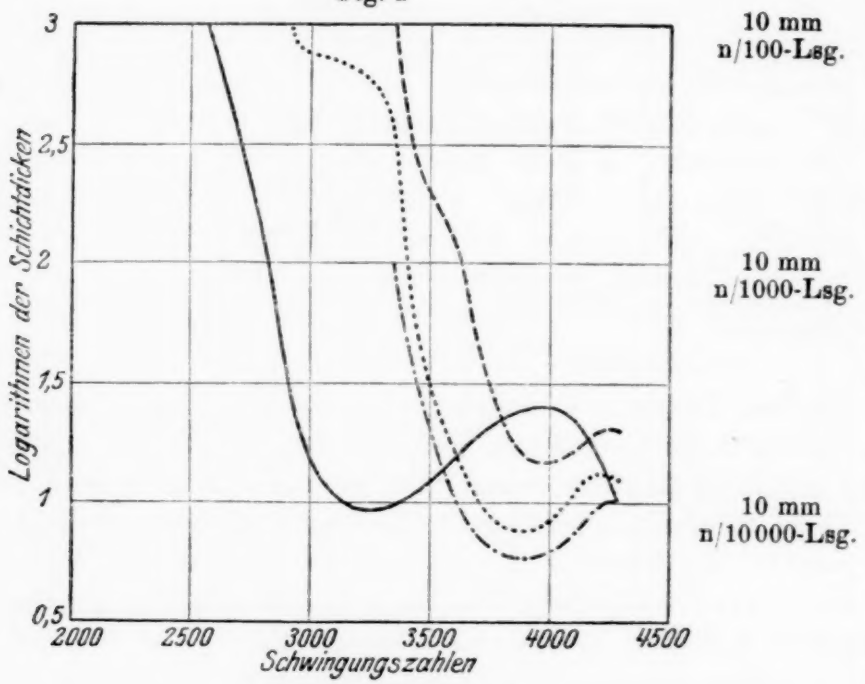
Die Versuche a und b haben zu dem sehr bemerkenswerten Resultat geführt, daß das feste trockene, monomere p'-Methylchalkon im Sonnenlicht ganz andere Polymere liefert als in alkoholischer Lösung. Im ersten Falle wurden gleiche Anteile der Dimeren C und D gewonnen, im zweiten Falle die ungewöhnlich hohe Menge des niedrig schmelzenden Dimeren A neben Spuren des Dimeren B.

Diese prinzipiellen Unterschiede zwischen fester und gelöster Substanz zeigen sich auch bei der Bestrahlung an der Quarz–Quecksilberlampe. Auch hier liefert die feste Substanz fortschreitend mit den Belichtungsstunden nur die Dimeren C und D; bei Bestrahlung in äthylalkoholischer Lösung nur die Dimeren A und B. Die Ausbeute an den zuletzt genannten Dimeren ist bei gleicher Belichtungsdauer am geringsten im längerwelligen Strahlengebiet bis hinab zu 330 $\mu\mu$; sie steigt hingegen bei Einwirkung der kürzerwelligen Strahlengebiete bis zu 270 $\mu\mu$ und bis hinab zu 180 $\mu\mu$. Daß die Ausbeuten in dem letzteren kürzestwelligen Strahlengebiete nicht sinken, läßt darauf schließen, daß die sonst beobachtete rückwertige

Reaktion, d. h. die Depolymerisation eines der entstandenen Dimeren nur im geringen Maße erfolgt sein kann.

Die vier Photodimeren des p′-Methylchalkons sind in chemischer und optischer Hinsicht ganz ähnlich den drei Photodimeren des nichtmethylierten Chalkons. Sie sind indifferent gegen Brom und Permanganat, also gesättigt. Die in Fig. 2 wiedergegebenen Absorptionskurven von B, C und D sind untereinander identisch; die von A hat zwar denselben Verlauf, ist aber durchschnittlich um 50 Schwingungseinheiten nach dem

Fig. 2



Alkoholische Lösungen

——— p′-Methylchalkon (Schmp. 75°)
– – – – – – – – p′-Methyl-dihydro-chalkon (Schmp. 69°)
. . . . . Dimeres p′-Methylchalkon A (Schmp. 114°)
– . – . – . – Dimere p′-Methylchalkone B (Schmp. 218°), C (Schmp. 205°), D (Schmp. 243°), E (Schmp. 216°)

kürzerwelligen U.V.-Gebiet gerückt. Ein Vergleich mit der Kurve des Monomeren ergibt, daß diese ebenfalls ähnlich verläuft, aber beispielsweise bei 10 mm einer n/1000-Lösung um 525 und 575 Schwingungseinheiten weiter nach dem Rot gelegen ist.

Auch in diesem Falle ist die Absorption des p′-Methyldihydrochalkons gemessen. Seine Kurve ist gegenüber der

Kurve des Monomeren noch weiter (bei 10 mm einer n/1000-Lösung um 800 Schwingungseinheiten) nach dem U.V. verschoben, so daß also auch in diesem Falle die Absorption aller vier Dimeren zwischen den Kurven des Monomeren und seiner Dihydroverbindung liegt. Die Kurventafel, Fig. 2, ist ein wahres Abbild von der des Chalkons und seiner Derivate (Fig. 1).

Das Photodimere A (Schmp. 114°) liefert bei langsamer Destillation neben Spuren des Monomeren 10% Stilben, während aus dem Monomeren unter den gleichen Bedingungen und in der gleichen Zeit nur 2% Stilben erhalten wurden. Hieraus darf wieder geschlossen werden (vgl. S. 18), daß das Dimere A eine Truxinketonstruktur hat:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \quad\; | \\ C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

und daß es also ein vollkommenes Analogon des Bis-Chalkons (Schmp. 124°) ist.

Alle vier bisher beschriebenen Bis-p'-Methylchalkone liefern beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat keine Semicarbazone. Das Photodimere A wird aber unter diesen Bedingungen zu einem kleinen Betrage in das Bis-Chalkon B (Schmp. 218°) umgelagert, das Dimere D (Schmp. 243°) zu einem fünften Dimeren E (Schmp. 216°) isomerisiert, eine Reaktion, die auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu bewerkstelligen ist.

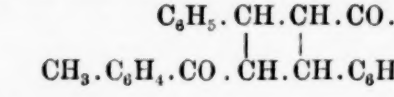
$$\text{Dimeres D (Schmp. 243°)} \xrightarrow[\text{Semicarbazidchlorhydrat + K-acetat}]{\text{Essigsäureanhydrid}} \text{Dimeres E (Schmp. 216°)}$$

Das fünfte Dimere E (Schmp. 216°) unterscheidet sich von dem bei 218° schmelzenden Dimeren B sehr wesentlich durch das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure. Das erstere bildet hiermit eine citronengelbe, das zweite hingegen eine carminrote Lösung. Diese Färbungen (Halochromien) sind auch charakteristisch für alle fünf Dimeren. Man kann sie hiernach in zwei Gruppen teilen, in die Gruppe I, die carminrot färbenden A und B, und in die Gruppe 2, die citronengelb färbenden C, D und E.

Da nun das Truxinketon A zu B, und letzteres umgekehrt zu A isomerisiert wird:

$$\text{Dimeres A (Schmp. 114°)} \underset{\text{Essigsäureanhydrid; U.V.-Licht}}{\overset{\text{Semicarbazidchlorhydrat + K-acetat; U.V.-Licht}}{\rightleftharpoons}} \text{Dimeres B (Schmp. 218°),}$$

und da beide zu derselben Gruppe I (carminrot färbende) gehören, muß dem Dimeren B auch die Truxinketonstruktur zuerteilt werden. Die citronengelb färbenden Dimeren (Gruppe 2) dürften demnach die Truxillketonstruktur



haben.

p-Methylchalkon und sein Dimeres

Das dem eben beschriebenen p'-Methylchalkon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, isomere p-Methylchalkon, p-Toluydenacetophenon, $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$, wurde in seiner von Weygand und Hennig[1]) als β-Modifikation bezeichneten Form (Schmp. 96,5°) einerseits in festem Zustand, andererseits in Lösungen mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt.

Versuchsreihe IV

Die Versuche a—e sind sämtlich in Gegenwart von Luft ausgeführt. Als Rückstand der von dem Dimeren getrennten Belichtungsprodukte hinterblieb bei allen Versuchen ein braunes Harz neben monomerem Keton. Lichtfilter: Quarzglas, Uviolglas und Glas, vgl. S. 11.

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregatzustand	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Dimeres (Schmp. 198—200°) %
a) Sonne; Glas	fest	111 Tage (691 S^h)	14
b) U.V.-Licht; Quarz	„	115^h	2
c) Sonne; Glas	Chloroformlösg.	44 Tage (321 S^h)	—
d) U.V.-Licht; Glas	desgl.	380^h	—
e) U.V.-Licht; Uviolglas	Äthylalkohol	391^h	—

Nach Versuch a wird das feste p-Methylchalkon im Sonnenlicht durch Strahlen bis hinab zu 330 $\mu\mu$ zu einem einzigen Dimeren (Schmp. 198—200°) polymerisiert. Versuch b zeigt, daß die kürzerwelligen Strahlen bis hinab zu 180 $\mu\mu$ aus dem festen Monomeren zwar dasselbe Dimere, jedoch in weit ge-

[1]) Ber. 60, 2431 (1927).

ringerer Menge entstehen lassen. Hieraus folgt, daß die längerwelligen und die kürzerwelligen Strahlen sich einander entgegenwirken im Sinne des Schemas

$$\text{Monomeres (Schmp. 96,5°)} \underset{\text{kürzerwellige Strahlen}}{\overset{\text{längerwellige Strahlen}}{\rightleftharpoons}} \text{Dimeres (Schmp. 198—200°)}$$

Aus den Versuchen c, d und e erkennt man, daß die dem Sonnenlicht oder dem U.V-Licht ausgesetzten Lösungen des p-Methylchalkons keinen dimeren Körper (Schmp. 198—200°) liefern. Das p-Methylchalkon verhält sich also wesentlich anders wie das isomere p′-Methylchalkon, aber ähnlich wie die beiden Zimtsäuren.[1])

Das Dimere (Schmp. 198—200°) ist wie seine fünf isomeren Bis-p′-Methylchalkone gesättigt. Es bildet wie diese auch kein Semicarbazon. Durch Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe werden seine farblosen Krystalle nur schwach gebräunt, während in seinen Lösungen schon nach 6 stündiger Belichtung eine Depolymerisation zu erkennen ist, eine Bestätigung für das obige Schema.

Das Oxim des monomeren p-Methylchalkons (Schmelzpunkt 134°) wird sowohl in fester Form als auch in Lösung durch Bestrahlung mit U.V.-Licht vorübergehend grünlichgelb, ein Anzeichen für eine Spaltung zum monomeren Keton.

Das p,p′-Dimethylchalkon

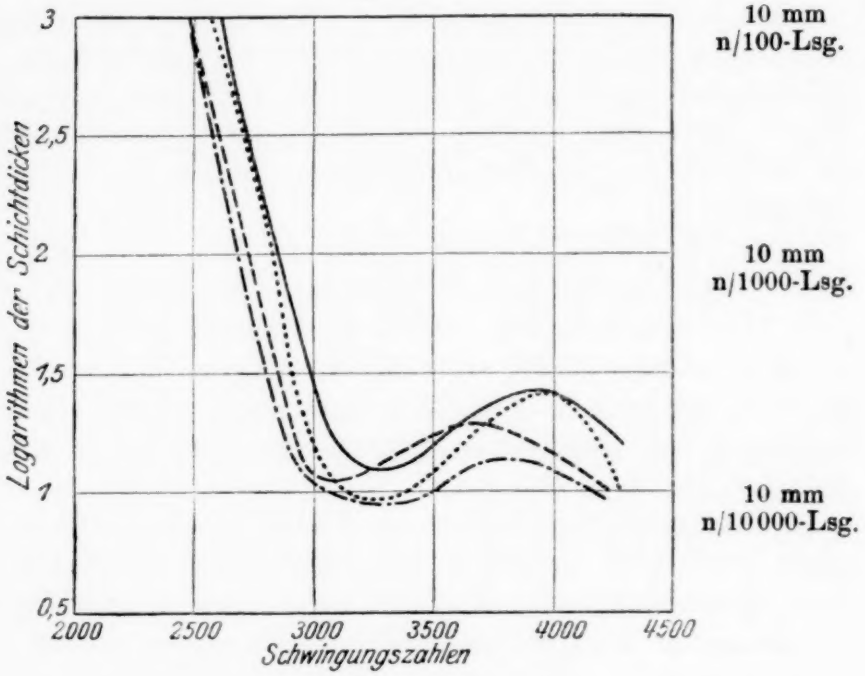
Das p,p′-Dimethylchalkon, $CH_3.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.CH_3$, zeigt eine so große Neigung zur Verharzung, daß nach seiner Belichtung in festem oder gelösten Zustand (Eisessiglösung) mit U.V.-Licht kein Polymeres aus dem Reaktionsprodukte isoliert werden konnte. Um zu ermitteln, ob diese Abweichung von den beiden eben beschriebenen, einfach methylierten Chalkonen etwa auf einer starken Verschiedenheit ihrer Lichtabsorption beruhen könnte, ist auch das Spektrum des p, p′-Dimethylchalkons aufgenommen worden.

Man ersieht aus Fig. 3, daß die Kurven des Chalkons, des p′-Methylchalkons, des p-Methylchalkons und des p-p′-Dimethylchalkons sehr ähnlich verlaufen, und daß die Kurven des p-Methyl- und des p, p′-Dimethylchalkons nur sehr wenig

[1]) Stobbe und Steinberger, Ber. 55, 2231 (1922).

nach dem Rot gerückt sind. Das abweichende photochemische Verhalten des p,p′-Dimethylchalkons kann also nicht auf eine veränderte Lichtabsorption zurückgeführt werden; hierfür sind sicher nur chemische Gründe maßgebend.

Fig. 3



Alkoholische Lösungen
——— Chalkon (Schmp. 57°)
– – – – – – – – p-Methylchalkon (Schmp. 96,5°)
. . . . . p′-Methylchalkon (Schmp. 75°)
– . – . – . – . – p,p′-Dimethylchalkon (Schmp. 127,5°)

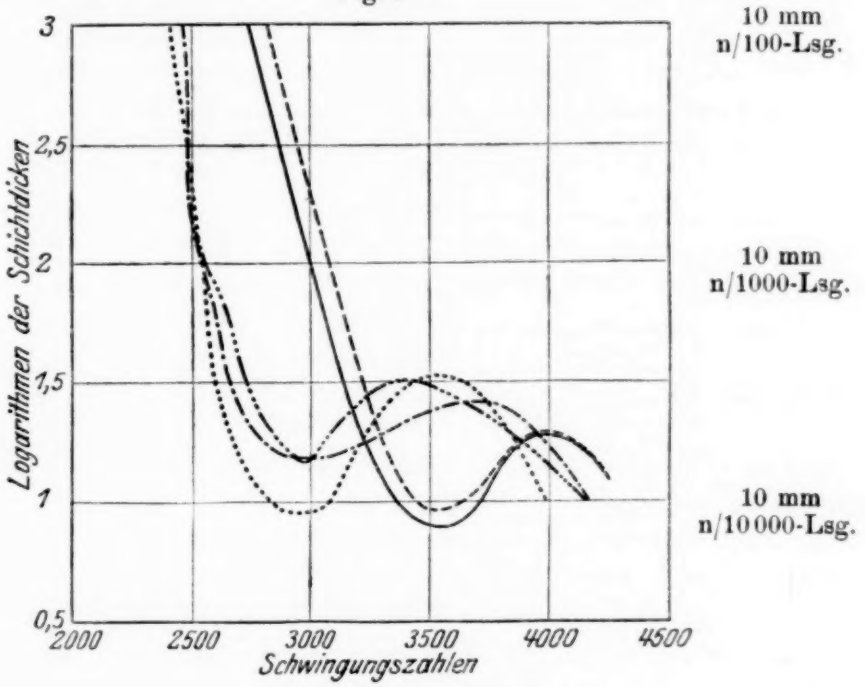
p-Methoxy-p′-Methylchalkon, p,p′-Dimethoxychalkon

Das bisher nicht bekannte und von uns durch Kondensation von Anisaldehyd mit p-Methylacetophenon hergestellte p-Methoxy-p′-Methylchalkon, $CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.CH_3$ (Schmp. 94°), wird bei der Belichtung so stark verharzt, daß ein Dimeres meist nicht abzusondern war. Nur einmal ist es uns gelungen, bei der Insolation seiner alkoholischen Lösung im Glasgefäß eine in das Harz eingebettete, bei 208° schmelzende Substanz (wahrscheinlich ein Polymeres), zu isolieren. Die vorhandene Menge war aber leider für eine eingehendere Untersuchung unzureichend.

Noch ungünstiger ist das Verhalten des p, p'-Dimethoxychalkons, $CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.O.CH_3$ (Schmp. 101°), das bei der Belichtung seiner Lösungen und seiner Krystalle nur ein harziges Produkt lieferte.

Die Lichtabsorptionen der eben genannten monomeren Chalkone (vgl. Fig. 4) sind sehr ähnlich. Die Endabsorptionen bei höheren Schichtdicken sind gleich, ebenso die Maxima der selektiven Absorption.

Fig. 4



Alkoholische Lösungen

. . . . . p-Methoxychalkon (Schmp. 76°)

– – . – . – . – p-Methoxy-p'-methylchalkon (Schmp. 94°)

– – . . . – . . . – p, p'-Dimethoxychalkon (Schmp. 101°)

——— α-Methyl-p'-methoxychalkon A (Schmp. 30°)

– – – – – – – Iso-α-methyl-p'-methoxychalkon B (Schmp. 64,5°)

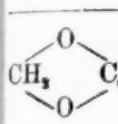
Nunmehr scheint es geboten, die bisher untersuchten 12 Chalkone hinsichtlich ihres photochemischen Verhaltens miteinander zu vergleichen (Tab. IV), dann aber auch eine Gegenüberstellung derselben Chalkone mit den analog konstituierten Zimtsäuren und anderen Arylidenessigsäuren (Tab. V) folgen zu lassen. Zu den 12 Chalkonen gehören zunächst die eben besprochenen sechs Chalkone (a—f), dann das o- und p-Methoxychalkon (g und h), das Methylen-3, 4-dioxychalkon (i) und die drei isomeren Nitrochalkone (j, k und l).

Tabelle IV

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$	a) Chalkon (fest)[1]	Bis-chalkone A und B	—
	desgl. (gelöst)	Bis-chalkon A; bei einem Versuch 1% B,	—
	desgl.	bei Gegenwart von Jod in Benzollösg. 7,5% C	—
$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$	b) p'-Methylchalkon[2] (fest)	Bis-p'-Methylchalkone C und D	—
	desgl. (gelöst)	Bis-p'-Methylchalkone A und B	—
$CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$	c) p-Methylchalkon[3] (fest)	Bis-p-Methylchalkon	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$	d) p,p'-Dimethylchalkon[4] (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	—	A → B
$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$	e) p-Methoxy-p'-methylchalkon[5] (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	Spuren von Bis-p-Methoxy-p'-methylchalkon (?)	—
$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$	f) p,p'-Dimethoxychalkon[6] (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$ (2) (1)	g) o-Methoxychalkon[7] (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	Spuren von Bis-o-Methoxychalkon (?)	—

[1]) Stobbe u. Hensel, Ber. 59, 2260 (1926); diese Abhandl. S. 10.
[2]) Diese Abhandl. S. 22.
[3]) Diese Abhandl. S. 26.
[4]) Diese Abhandl. S. 27.
[5]) Diese Abhandl. S. 28.
[6]) Diese Abhandl. S. 29.
[7]) Stobbe u. Hensel, a. a. O.

Tabelle IV (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$CH_3O^{(4)}.C_6H_4^{(I)}.CH:CH.CO.C_6H_5$	h) p-Methoxychalkon[1]) (fest)	Bis-p-Methoxychalkon A	—
	desgl. gelöst)	—	—
	i) Methylen-3,4-dioxy-chalkon[2]) (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$O_2N^{(2)}.C_6H_4^{(I)}.CH:CH.CO.C_6H_5$	j) o-Nitro-chalkon[3]) (fest)	Bis-o-Nitrochalkon	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$O_2N^{(3)}.C_6H_4^{(I)}.CH:CH.CO.C_6H_5$	k) m-Nitro-chalkon[3]) (fest)	Bis-m-Nitrochalkon	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$O_2N^{(4)}.C_6H_4^{(I)}.CH:CH.CO.C_6H_5$	l) p-Nitro-chalkon[3])	Bis-p-Nitrochalkon	—
	desgl. (gelöst)	—	—

Aus dem Chalkon (a) entstehen je nach den Bedingungen drei Photodimere, aus dem p′-Methylchalkon (b) vier Photodimere, aus dem p-Methylchalkon (c) ein Photodimeres. Dagegen sind aus den Belichtungsprodukten des p,p′-Dimethylchalkons (d) und des p,p′-Dimethoxychalkons (f) keine Photodimeren, aus dem p-Methoxy-p′-methylchalkon (e) nur Spuren eines solchen isoliert worden. — Das p-Methoxy-chalkon (h) bildet ein Photodimeres, das o-Methoxy-chalkon (g) nur Spuren einer Bis-Verbindung. Photoisomerisierung ist nur bei dem nicht polymerisierbaren p,p′-Dimethyl-chalkon (d) beobachtet worden.

Das Methylen-3,4-dioxy-chalkon (i) bleibt in fester Form in dem Strahlengebiet bis hinab zu 180 $\mu\mu$, abgesehen von einer minimalen Verharzung, unverändert. Ebenso lichtbeständig ist es in seiner jodhaltigen Benzollösung[4]), wird aber in Chloro-

[1]) Stobbe u. Hensel, Ber. **59**, 2254 (1926).

[2]) Stobbe u. Wilson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1724 (1910); Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

[3]) Bretschneider, a. a. O.

[4]) Stobbe u. Wilson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1724 (1910).

formlösung nach unseren eigenen Versuchen bei Gegenwart von Luft stark verharzt. Dieses Chalkon wird also durch Licht weder isomerisiert noch polymerisiert. Die drei isomeren Nitrochalkone (j, k, l)[1]) sind wie das p-Methoxychalkon (h) in fester Form photopolymerisierbar, nicht aber in Lösungen.

Man kann hieraus die Gesetzmäßigkeit ableiten, daß das unsubstituierte Chalkon und alle anderen monosubstituierten Chalkone mit je einem p- oder p'-Substituenten (Methyl- oder Methoxygruppe) zur Photopolymerisation neigen, daß hingegen die disubstituierten Chalkone mit einem p- und einem p'-Substituenten der Photopolymerisation widerstehen.

Die Gegenüberstellung des photochemischen Verhaltens der Chalkone Ar.CH:CH.CO.Ar mit den analog konstituierten Aryliden-essigsäuren Ar.CH:CH.COOH geschieht derart, daß in dem Abschnitt I der folgenden Tabelle V die Photopolymerisierbarkeit der krystallinen festen Substanzen, in dem Abschnitt II die Photopolymerisierbarkeit der gelösten Stoffe durch ein +-Zeichen, die Nichtpolymerisierbarkeit durch ein —-Zeichen angedeutet wird. In der ersten Spalte der beiden Abschnitte sind der Kürze wegen nur die Kernsubstituenten der beiden Verbindungstypen angeführt.

Tabelle V

Kernsubstituenten	Aryliden-essigsäuren, Ar.CH:CH.COOH	Aryliden-acetophenon Ar.CH:CH.CO.C_6H_5
I. Abschnitt: Polymerisierbarkeit der festen Substanzen		
unsubstituiert . .	+	+
o-Methoxy- . . .	+	—
p-Methoxy- . . .	—	+
Piperonyliden- . .	—	—
o, m, p-Nitro- . .	—	+
II. Abschnitt: Polymerisierbarkeit der gelösten Substanzen		
unsubstituiert . .	—	+
o-Methoxy- . . .	—	?
p-Methoxy- . . .	—	—
Piperonyliden- . .	—	—
o, m, p-Nitro- . .	—	—

[1]) Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

Aus dem Abschnitt I folgt, daß die unsubstituierten Verbindungen (die Zimtsäuren und das Chalkon) polymerisierbar sind, daß dagegen die Piperonylidenverbindungen (Piperonylidenessigsäure und Piperonylidenacetophenon) lichtbeständig sind. Wenn hier also eine Parallelität der analog konstituierten Verbindungen besteht, so tritt uns bei den isomeren Methoxyderivaten zunächst ein großer Unterschied hinsichtlich der Stellung der Substituenten entgegen; während die o-Methoxyzimtsäure polymerisierbar, das o-Methoxychalkon unpolymerisierbar ist, zeigt die p-Methoxyzimtsäure im Gegensatz zu dem leicht polymerisierbaren p-Methoxychalkon keine Neigung zur Polymerisation. — Für die isomeren Nitroverbindungen ergibt sich eine Nichtpolymerisierbarkeit der Nitrozimtsäuren gegenüber der Polymerisierbarkeit der Nitrochalkone. Man erkennt hieraus, daß zwischen der Lichtempfindlichkeit und der Konstitution der korrespondierenden Verbindungen keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden sind.

Die Betrachtung des Abschnittes II lehrt, daß die gelösten Stoffe eine ausgesprochene Abneigung gegen die Polymerisation erkennen lassen. Von allen 14 Stoffen ist nur ein einziger, das unsubstituierte Chalkon, in Lösung polymerisiert worden.

Chalkone mit substituiertem Äthylenradikal, α-Methyl-p′-Methoxychalkon usw.

Von diesen Chalkontypen sind bisher die in der Tab. VI genannten zehn Chalkone (a—j) photochemisch untersucht worden. Neun haben eine Methyl-, Phenyl-, Acetyl- oder Carboxäthylgruppe in der α-Stellung $Ar.CH:C(R).CO.Ar$. Nur in dem Dypnon ist das Methyl- in β-Stellung $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$.

Tabelle VI

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C_6H_4.O.CH_3$	a) α-Methyl-p′-methoxy-chalkon[1]) (fest)	—	A → B
	desgl. (gelöst)	—	A → B

[1]) Diese Abhandl. S. 34 ff.

Tabelle VI (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$	b) α-Phenyl-chalkon [1])	—	A ⇄ B
(3,4) (I) $(CH_2.O_2).C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$	c) α-Phenyl-methylen-3,4-dioxychalkon [2])	—	A ⇄ B
(2) (I) $O_2N.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$	d) α-Phenyl-o-nitro-chalkon [2])	—	A ⇄ B
(3) (I) $O_2N.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$	e) α-Phenyl-m-nitro-chalkon [2])	—	A, B ⇄ C
(4) (I) $O_2N.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$	f) α-Phenyl-p-nitro-chalkon [2])	—	A, B ⇄ C
$C_6H_5.CH:C(CO.CH_3).CO.C_6H_5$	g) α-Acetyl-chalkon [3]) (Benzal-benzoyl-aceton)	—	—
$C_6H_5.CH:C(COOC_2H_5).CO.C_6H_5$	h) α-Carbox-äthyl-chalkon [4]) (Benzal-benzoyl-essigester)	—	—
$H_3C.O.C_6H_4.CH:C(COOC_2H_5).CO.C_6H_5$	i) α-Carbox-äthyl-p-methoxy-chalkon [4])	—	—
$C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$	j) β-Methyl-chalkon [5]) (Dypnon)	—	—

Das zuerst von Weygand und Bischoff [6]) hergestellte α-Methyl-p′-methoxychalkon (a), $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C_6H_4.O.CH_3$

[1]) Stobbe u. Niedenzu, Ber. **34**, 3897 (1901).
[2]) Stobbe u. Wilson, Ann. Chem. **374**, 239ff. (1910).
[3]) Walther, Diss. Leipzig 1924.
[4]) Abel, Diss. Leipzig 1924.
[5]) Diese Abhandl. S. 58.
[6]) Diss. Leipzig 1928, S. 74. Herr Dr. Weygand war so freundlich, uns ein bei etwa 30° schmelzendes Präparat zu überlassen. Wir danken ihm auch an dieser Stelle bestens dafür.

(Schmp. etwa 30°), liefert im Gegensatz zu seinem strukturisomeren p-Methoxy-p'-methylchalkon, $H_3C.O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$ (Tab. IV, e), bei der Belichtung seiner Krystalle und seiner alkoholischen Lösungen ein bei 64,5° schmelzendes, prächtig krystallisierendes Isomeres. Die beiden Isomeren, das in Alkohol leichter lösliche, grünlichgelbe, niedriger schmelzende A und das in Alkohol schwerer lösliche, farblose B addieren Brom mit nahezu gleicher Geschwindigkeit und werden auch durch Kaliumpermanganat gleich schnell oxydiert. Ihre Lichtabsorptionen sind sehr ähnlich. Die Kurven (vgl. Fig. 4) laufen parallel. Das höher schmelzende ist, wie zu erwarten war, lichtdurchlässiger als das niedrig schmelzende.

Wir haben hier den Fall einer Photoisomerisierung. Der Grund dieser sehr bemerkenswerten Erscheinung liegt darin, daß die in dieser Abhandlung beschriebenen, meist photopolymerisierbaren Chalkone unsubstituierte Äthylenradikale —CH:CH— haben, das α-Methyl-p'-methoxy-chalkon dagegen ein α-methyliertes Äthylenradikal —CH:C(CH$_3$)— besitzt. Das Methyl verhindert also die Polymerisation des substituierten Chalkons. Diese Ansicht wird stark gestützt durch die Tatsache, daß sämtliche bisher untersuchten α-phenylierten Chalkone Ar.CH:C(C_6H_5).CO.Ar, die Aryliden-benzal-desoxybenzoine (b, c, d, e, f), bei der Belichtung auch nur isomerisiert werden, und daß die vier zuletzt genannten Chalkone, das α-Acetylchalkon (g), das α-Carboxäthyl-chalkon (h), das α-Carboxäthyl-p-methoxychalkon (i) und das β-Methylchalkon (Dypnon) (j) weder eine Neigung zur Photopolymerisation, noch auch zur Photoisomerisierung haben.

Eine Gegenüberstellung der 10 substituierten Chalkone Ar.CH:C(R).CO.Ar bzw. Ar.C(R):CH.CO.Ar mit den korrespondierenden Arylidenessigsäuren Ar.CH:C(R).COOH bzw. Ar.C(R):CH.COOH lehrt, daß bei zwölf der bisher untersuchten 15 Säuren und Säurederivaten zwar auch eine Behinderung der Photopolymerisation durch die α- oder β-Substituenten vorhanden ist, daß aber die übrigen drei, die β-Methylzimtsäure, $C_6H_5.C(CH_3):CH.COOH$, der Anisal-acetessigester, $CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CO.CH_3).COOC_2H_5$, und der o-Methoxycyanessigester, $CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CN).COOC_2H_5$, zu Dimeren photopolymerisiert worden sind.

Die Behinderung der Polymerisation durch α- oder β-Substituenten scheint also bei den Arylidenessigsäuren und deren Ester nicht so stark zu sein wie bei den Chalkonen.

Beschreibung der Versuche

Monomeres Chalkon (Benzalacetophenon), $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5$

Darstellung nach v. Kostanecki und Rossbach[1]) mit der Abänderung, daß als Lösungsmittel nur der vierte Teil der angegebenen Menge Äthylalkohol verwendet wird. Vorteilhaft ist es auch hier, die später für die Synthese des p'-Methylchalkons beschriebenen Bedingungen zu berücksichtigen. — Das Chalkon ist mit Wasserdämpfen mäßig flüchtig.

Trockene Destillation des Chalkons (Schmp. 57°) unter Atmosphärendruck. Nach Claisen und Claparède[2]) siedet das Chalkon bei raschem Erhitzen fast ohne Zersetzung bei 345—348°. Bei einem Vergleichsversuch wurden 4 g Chalkon in 10 Minuten destilliert. Die Hauptmenge des zwischen 310° und 348° übergehenden Destillates erstarrte sogleich in der Vorlage. Beim Erkalten seiner heißen alkoholischen Lösung fielen die rhombischen Krystalle des Chalkons (Schmp. 57°) nieder. Der Verdampfungsrückstand des Filtrates bestand aus 0,25 g eines braunen, in Äther leicht löslichen Harzes.

Langsame Destillation. 5 g Chalkon im Verlauf von 2 Stunden überdestilliert. Das Kölbchen stand in einem mit Faserasbest ausgekleideten Porzellantiegel. Gewinnung von drei Fraktionen:

1. Fraktion, Sdp. 140—180°: 0,7 g hellgelbes, sauer reagierendes Öl, dem durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wenig Benzoesäure entzogen werden konnte. Das ungelöst gebliebene neutrale, schwach gelbbraune Öl lieferte auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung neben einem braunen Harz die farblosen, bei 246°

[1]) Ber. **29**, 1488 (1896).
[2]) Ber. **14**, 2464 (1881).

schmelzenden Krystalle des Diamids der Hydrazodicarbonsäure[1]), $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$. Ein Semicarbazon wurde nicht aufgefunden.

2. Fraktion, Sdp. 180—315°: Feste, in hellbraunem Harz eingebettete Krystallmasse. Das Harz konnte teilweise durch Abpressen auf gehärtetem Filtrierpapier von den Krystallen getrennt werden. Die hinterbliebene Krystallmasse wurde mit Sodalösung und Äther ausgeschüttelt. Gewinnung von 0,6 g Benzoesäure [Mischschmelzprobe mit reiner Benzoesäure (Schmp. 121°), Sublimation], 0,4 g Stilben [Mischschmelzprobe mit reinem Stilben (Schmp. 124°), starke Fluorescenz an der Quarz–Quecksilber-Analysenlampe] und 1,65 g hellbraunes Harz.

3. Fraktion, Sdp. 285—305°: Rotbraune, harzige Masse mit saurer Reaktion. Aufarbeitung wie unter 1 und 2. Gewinnung von wenig Benzoesäure. Der aus dem Ätherauszug erhaltenen rotbraunen Masse konnten durch Wasserdampfdestillation Spuren von Stilben entzogen werden. Im Destillierkolben hinterblieb das nichtflüchtige Harz, 0,25 g.

4. Kolbenrückstand: Er bestand aus 1,2 g ätherunlöslichen, glänzenden Kohleflitterchen und aus 0,2 g einer ätherlöslichen, spröden, braunen, glasigen Masse.

Während also das Chalkon bei schneller Destillation fast unzersetzt übergeht, wird es bei langsamem Erhitzen vollständig zersetzt. Bemerkenswert ist die Bildung von 8% Stilben. Das Chalkon verhält sich also hierbei wie das p-Methoxychalkon, das nach Stobbe und Hensel[2]) bei langsamer Destillation 6,2% Di-p-methoxystilben, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH\ C_6H_4.OCH_3$, liefert.

Reaktionen des monomeren Chalkons mit Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung. Nach Claus[3]) entstehen bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Chalkon in alkalisch-alkoholischer Lösung drei Substanzen: 1. Das Oxim $C_{15}H_{13}ON$ (Schmp. 73°) und zwei isomere Hydroxylamin-Oxime: $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (Schmp. 150° und

---

[1]) Thiele, Ann. Chem. **270**, 44 (1892); Rupe u. Hinterlach, Ber. **40**, 4765 (1907).

[2]) Ber. **59**, 2258 (1926).

[3]) Dies. Journ. [2] **54**, 405 (1896).

215°), die durch Benzol zu trennen sind. Das hochschmelzende ist das schwerer lösliche. Ciusa und Bernardi[1]) fanden dagegen, daß aus Hydroxylamin und Chalkon beim Kochen in alkalisch-alkoholischer Lösung kein Oxim (Schmp. 73°) entsteht, wohl aber zwei isomere Hydroxylamin-Oxime: $C_{15}H_{16}O_2N_2$ [Schmp. 148° und 214° (218°)], von denen, im Gegensatz zu Claus, das niedrigschmelzende in Benzol unlöslich, das hochschmelzende dagegen in Benzol leicht löslich sein soll. Henrich[2]) erhielt beim Kochen der alkalisch-alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Chalkon nur das Anti-Chalkon-Oxim: $C_{15}H_{13}ON$ (Schmp. 75°).

Wir arbeiteten, um das Anti-Chalkon-Oxim zu gewinnen, nach den Angaben von Henrich: 5 g Chalkon, in 15 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol versetzt. Bei der langsamen Zugabe des Ätzkalis färbte sich die Lösung hellbraun, während allmählich ein farbloser Niederschlag entstand. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde vom Niederschlag abfiltriert. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte er 1,2 g farblose, durchsichtige, kettenförmig zusammenhängende Krystallblättchen des Anti-Chalkon-Oxims (Schmp. 75°) (Kantenlänge der Krystalle bis $^1/_2$ cm). Henrich hat farblose Nadeln erhalten. Die durch Abdestillieren des Alkohols eingeengte und in Wasser gegossene Mutterlauge des Reaktionsgemisches gab nach dem Ausziehen mit Äther und nach Abdampfen des letzteren eine schwach rotbraune Krystallmasse, aus deren alkoholischer Lösung zwei Krystallfraktionen erhalten wurden. 1. 0,25 g farblose Nadeln des Clausschen Chalkon-Hydroxylamin-Oxims (Schmp. 215°) (aus absol. Alkohol). 2. 1 g farblose Nadeln (Schmp. 185°) (aus absol. Alkohol), vermutlich eine Mischung der beiden oben genannten Chalkon-Hydroxylamin-Oxime von Claus. Bei diesem Versuch entstanden also außer einem braunen Harz ungefähr gleiche Mengen des einfachen Oxims und der Hydroxylamin-Oxime.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **41**, 144 (1911).
[2]) Ann. Chem. **351**, 179 (1907).

Das Dihydrochalkon (Benzylacetophenon), $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$

Darstellung nach Harries und Hübner.[1]) Farblose Nadeln (Schmp. 70°) (nach Claisen und Feyerabend[2]) Schmp. 72—73°). Das zwischen Uviolglasplättchen gepreßte Dihydrochalkon bleibt nach vierstündiger Bestrahlung an der Quarz–Quecksilberlampe unverändert farblos. (Vgl. hierzu die parallel ausgeführten Versuche mit dem p'-Methyldihydrochalkon und dem p-Methoxydihydrochalkon.)

Versuche zur Polymerisation des Chalkons mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure

Nach Wieland entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf das Chalkon in geringer Menge ein dimeres Keton (Schmp. 134°). Zwecks seiner Gewinnung verfuhren wir zunächst nach den Angaben des Verfassers[3]), später unter mehrfach abgeänderten Bedingungen.

A. Im diffusen Tageslicht oder im Dunkeln. 1. Das mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure (in 2 ccm Essigsäureanhydrid) vermischte Chalkon schied nach 24 stündigem Stehen beim Eingießen in kaltes Wasser ein gelbes Öl aus, das bald zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert, wurde nur das unveränderte Chalkon (Schmp. 57°), neben Spuren von Harz gewonnen. Die zur Abscheidung des Öles verwandte Flüssigkeit zeigte eine grünblaue Fluorescenz.

2. Bei mehrfach wiederholten Versuchen blieb das Gemisch von 5 g Chalkon, 6 ccm Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure 2 oder 3 Tage stehen. Das Resultat war das gleiche wie unter 1.

3. Das Gemisch (wie bei Versuch 2) 3 Monate im Dunkeln. Kein Dimeres (Schmp. 134°) isoliert.

B. Im Sonnenlicht. Um zu prüfen, ob die vorstehenden Gemische im Sonnenlicht das Wielandsche Dimere liefern

---

[1]) Ann. Chem. **296**, 305 u. 325 (1897).
[2]) Ber. **38**, 698 (1905).
[3]) Ber. **37**, 1147 (1904).

würden, bestrahlten wir Lösungen des Chalkons in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure.

5 g Chalkon in 5 ccm Essigsäureanhydrid mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure (in 1 ccm Essigsäureanhydrid) in Uviolglasröhren und im Glasrohr mit und ohne Chininsulfatfilter drei Monate — vom 21. Juli bis zum 21. Oktober 1926 — dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die dunkelbraun gewordenen Lösungen schieden beim Eingießen in Wasser teerige Massen aus, die beim langsamen Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung neben geringen Mengen unveränderten Ketons nur tiefbraun bis grünschwarze Harze abschieden. Während bei den Dunkelversuchen nur wenig hellbraunes Harz entstand, führten die Belichtungen zur fast vollständigen Verharzung des Chalkons. Die vom Teer abgesonderte wäßrige Flüssigkeit zeigte auch hier eine grünblaue Fluorescenz.

Bis-Chalkon A (Schmp. 124°)

Darstellung durch Belichten des festen und gelösten monomeren Chalkons an der Sonne und an der Quarz–Quecksilberlampe siehe S. 12 ff. Die Isolierung des Dimeren A erfolgt durch Extraktion des Belichtungsproduktes mit Äther. Hierbei gehen das Monomere und das Harz leicht in Lösung, während das in Äther schwer lösliche Dimere A ungelöst bleibt. Die Trennung des Dimeren A vom Dimeren B geschieht am besten durch oftmaliges Ausziehen mit heißem absoluten Alkohol. Das schwerer lösliche Dimere B bleibt auf dem Filter zurück, das Dimere A geht in Lösung. Eine ziemlich vollkommene Trennung des Dimeren A vom Dimeren B erreicht man ferner auch durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Das Dimere A (Schmp. 124°) krystallisiert aus Alkohol und aus Eisessig in farblosen Prismen. Leicht löslich in kaltem Chloroform.

3,961 mg gaben 12,588 mg CO_2 und 2,013 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2$:		Gefunden:
C	86,50	86,70 %
H	5,81	5,69 „

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung vgl. Stobbe und Hensel.[1]) Im Gegensatz zum monomeren Chalkon ist das Bis-Chalkon A mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

[1]) Ber. **59**, 2265 (1926).

Dioxim: 1,3 g Bis-Chalkon A, 1,2 g Bariumcarbonat, 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 ccm wäßriger Alkohol 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Filtrieren der kochenden Lösung fallen beim Abkühlen die farblosen Krystalle des Dioxims aus (Schmp. 227°) (aus absol. Alkohol). Ausbeute: 15,4 %.

4,650 mg gaben 0,251 ccm N bei 18° und 739 mm.[1])

Berechnet für $(C_{15}H_{13}ON)_2$:		Gefunden:
N	6,28	6,16 %

Bis-Chalkon-disemicarbazon: Heiße Lösungen von 0,42 g Bis-Cchalkon A in 100 ccm Alkohol, 0,45 g Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 0,4 g Kaliumacetat in 10 ccm Alkohol wurden zusammengegeben und 114 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Der nach dieser Zeit gebildete und mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag enthielt das Bis-Chalkon-disemicarbazon in fast quantitativer Ausbeute. Farblose Nadeln, Schmp. 235—237° (aus absol. Alkohol).

3,48 mg gaben 0,493 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $(C_{16}H_{15}ON_3)_2$:		Gefunden:
N	16,44	15,85 %

Abdampfrückstand: Wenig braunes Harz.

Oxydationen. A. Mit Salpetersäure: 0,5 g Bis-Chalkon A mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 2 Stunden erhitzt. Die in Wasser gegossene Reaktionsmasse scheidet ein Öl aus, das beim Erkalten von Krystallen durchzogen wird. Es wird in Alkohol gelöst und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung liefert nach dem Ansäuern 0,3 g Benzoesäure. Die abgedampfte alkoholische Mutterlauge enthält neben braunen Harzmassen noch 0,5 g unverändertes Bis-Chalkon A.

B. In Eisessiglösung mit Perhydrol. 0,4 g Dimeres in 20 ccm Eisessig mit 2 g Perhydrol erhitzt. Beim lebhaft einsetzenden Sieden färbt sich die Lösung hellgelb. Sie bleibt ohne weitere Wärmezufuhr noch $^1/_2$ Stunde im Sieden. Nach anschließendem $2^1/_2$ stündigem Kochen unter Rückfluß wird die

[1]) Herr Privatdozent Dr. Flaschenträger war so gütig, diese und einige der folgenden Mikroanalysen im hiesigen physiologischen Institut ausführen zu lassen. Wir wollen nicht verfehlen, ihm auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank hierfür auszusprechen.

nunmehr hellbraun gewordene Lösung in Wasser gegossen. Hierbei scheiden sich feine Krystalle aus, die durch anhaftendes Harz klebrig sind. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird unverändertes Bis-Chalkon A zurückgewonnen. Die eingedampfte alkoholische Mutterlauge hinterläßt Spuren eines bräunlichen Harzes.

C. Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung: Zu einer Acetonlösung (40 ccm Aceton) von 0,9 g Bis-Chalkon wird langsam bei Zimmertemperatur (18°) eine nach Glücksmann hergestellte alkalische Permanganatlösung (3,2 g Kaliumpermanganat und 1,2 g Kaliumhydrat in 100 ccm Wasser) zugetröpfelt. Jeder Tropfen wird sofort entfärbt unter Ausscheidung von Braunstein. Während aber das Aceton angegriffen wird, bleibt das Bis-Chalkon unverändert. Es krystallisiert beim Einengen der Lösung aus und wird durch Behandeln mit schwefliger Säure und anschließendem Lösen in Alkohol vom Braunstein getrennt.

Verhalten beim Erhitzen: Ein weites Schmelzröhrchen wird etwa 1 cm hoch mit dimerem Chalkon A beschickt und $^1/_2$ Stunde auf 200—220° erhitzt. Aus der beim Abkühlen erstarrten bräunlichen Masse werden durch Ausziehen mit Äther Spuren von unverändertem Dimeren A isoliert. Abdampfrückstand: Hellbraunes Harz.

Trockene Destillation: a) 2 g Bis-Chalkon A in 5 Min. destilliert. Bei 330° Bildung weißer Dämpfe. Zwischen 332° und 355° geht ein gelbbraunes, schwach saures Öl (0,18 g) über, das beim Abkühlen erstarrt. Es wird mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus dem alkalischen Auszug beim Ansäuern Spuren von Benzoesäure (Sublimation). Die mit Sodalösung ausgezogene harzige Masse auf gehärtetem Filtrierpapier mit Äther abgedeckt. Gewinnung von fast farblosen Krystallen, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol 4% Stilben liefern (Mischschmelzprobe und violette Fluorescenz). Aus den mit dem Harz durchtränkten Filtrierpapierstückchen geht bei der Wasserdampfdestillation monomeres Chalkon (Halochromie mit konz. Schwefelsäure) neben Spuren von Stilben über.

b) 1 g Bis-Chalkon im Verlauf einer Stunde destilliert bei gewöhnlichem Druck. Gewinnung von zwei Fraktionen:

1. Fraktion, 194—200°: Öliges, bräunliches Destillat, das beim Erkalten erstarrt. Es reagiert sauer. Mit Sodalösung behandelt. Hauptanteil: Benzoesäure. Der in Sodalösung unlösliche Anteil enthält Spuren von Stilben, die durch Auskrystallisieren aus alkoholischer Lösung gewonnen werden. Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung: braunes Harz.

2. Fraktion, 295—310°: 0,32 g gelbes, öliges Destillat, das beim Erkalten erstarrt. Aufarbeitung wie unter 1. Gewinnung von Stilben etwa 20% (Hauptanteil), Spuren von Benzoesäure und Harz. — Destillationsrückstand: 0,1 g glänzende Kohleflitterchen, die mit Äther extrahiert werden. Der Ätherauszug hinterläßt eine rote glasige Masse.

Photochemisches Verhalten

I. Sonnenlicht (vom 9. März bis zum 24. Mai 1927)

A. In fester Form (wäßrige Suspension unter Zusatz von Quecksilberchloridlösung): 0,3 g Bis-Chalkon A in 50 ccm Wasser und 10 ccm Quecksilberchloridlösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft 77 Tage belichtet. Die nach dieser Zeit wenig gebräunten Krystalle enthalten außer Spuren ätherlöslichen Harzes nur unverändertes Bis-Chalkon.

B. In Lösung. 0,3 g Bis-Chalkon A in 50 ccm Chloroform 77 Tage im Glasrohr belichtet. Starke Braunfärbung der Lösung. Belichtungsprodukte: 50% unverändertes Bis-Chalkon und 50% braunes Harz. Ein Parallelversuch mit einer Spur Jod als Zusatz zur Chloroformlösung führte zum gleichen Resultat.

II. Quarz–Quecksilberlampe. A. In fester Form: 0,2 g gepulvertes Bis-Chalkon A in einer offenen Glasschale 214 Stunden belichtet. Schwache Bräunung der Krystalle, aus denen mittels Äther Spuren von braunem Harz extrahiert werden.

B. In Lösungen: 0,2 g Bis-Chalkon A in 10 ccm Chloroform 214 Stunden im Quarzrohr belichtet. Fast vollkommene Verharzung. Der Abdampfrückstand enthält nur Spuren von unverändertem Bis-Chalkon neben braunem Harz.

Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Trichloressigsäure: Das Dimere A (0,01 g) wird auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure momentan citronengelb,

nach einigen Sekunden hellorange; es bildet nach eintägigem Stehen eine braune Lösung einer wasserlöslichen Sulfonsäure.

0,01 g Bis-Chalkon A werden nach Zusatz von 6 Tropfen einer 50 prozent. Trichloressigsäure–Eisessiglösung teils farblos gelöst, teils farblos suspendiert. Nach einem Tag ist die Suspension schwach gelbstichig. Auf Zusatz von Wasser werden gelbliche Krystalle ausgefällt.

Isomerisationsversuche: a) 0,1 g Dimeres A wird $2^1/_2$ Stunden in 10 ccm 10 prozent. alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Reaktionsprodukt: Rotbraunes Harz. — b) Eine Lösung von 0,1 g Dimerem A in 10 ccm Pyridin 4 Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung milchig getrübt. Verdünnte Schwefelsäure fällt daraus das unveränderte Dimere A aus. — c) Eine Lösung von 0,1 g Dimerem A in 10 ccm Eisessig 5 Stunden erhitzt. Dimeres A unverändert. — d) 0,2 g Dimeres A wird mit 0,5 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid $4^1/_2$ Stunden erhitzt. 0,15 g unverändertes Dimeres A und 0,05 g hellbraunes Harz. Weder in saurer noch in alkalischer Lösung ist also eine Isomerisierung des Dimeren A zu beobachten.

Bis-Chalkon B (Schmp. 225—226°)

Gewinnung durch Belichten des festen und suspendierten Chalkons vgl. S. 12 ff. Die Trennung des Bis-Chalkons A vom Monomeren und vom Harz erfolgt nach den Angaben S. 40. Farblose Nadeln; Schmp. 225—226° (aus absol. Alkohol und Eisessig).

5,271 mg gaben 16,706 mg CO_2 und 2,787 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2$:		Gefunden:
C	86,50	86,47 %
H	5,81	5,94 „

0,0063 g Subst.; 0,1523 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 4°$.
Ber. Mol. Gew.: 416. Gef. 414.

Das Bis-Chalkon B ist wie das Bis-Chalkon A mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es bildet bei 38 stündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin und Bariumcarbonat kein Oxim. Wird durch Essigsäureanhydrid oder Essigsäure in das Bis-Chalkon D (Schmp. 195°) verwandelt (s. d.).

Photochemisches Verhalten: 0,1 g festes Bis-Chalkon B in einer Quarzröhre dem U.V.-Licht ausgesetzt. Im Verlaufe von 100 Stunden ganz schwache Bräunung der Krystalle. Das unveränderte Dimere B wird neben Spuren von Harz zurückgewonnen.

Eine Chloroformlösung von 0,05 g Bis-Chalkon B in einer Quarzröhre mit U.V.-Licht bestrahlt. Nach 40 Stunden ganz schwache Grünlichgelbfärbung der anfangs farblosen Lösung. Nach 50 Stunden, Vertiefung nach Braun. Belichtungsprodukte: Unverändertes B und braunes Harz.

Trockene Destillation: 0,5 g Dimeres B in 30 Minuten destilliert. Die Hauptmenge destilliert bei 311° in öligen Tropfen über, die nach längerem Stehen teilweise erstarren. Das Destillat reagiert sauer und riecht nach Acetophenon. Spuren von Benzoesäure, durch Behandeln mit Sodalösung gewonnen. Die in Alkohol aufgenommenen auskrystallisierten Anteile des Destillates, 0,3 g, schmelzen bei 35°. Sie zeigen eine ganz schwache violette Fluorescenz an der Analysenlampe (Spuren von Stilben). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle des bei 57° schmelzenden monomeren Chalkons. Kolbenrückstände: 0,05 g Kohleflitterchen und 0,1 g einer rotbraunen spröden Masse. Letztere durch Ausziehen der verkohlten Anteile mit Äther gewonnen.

Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Trichloressigsäure. 0,1 g Dimeres B wird auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure momentan citronengelb, dann hellorange. Die nach eintägigem Stehen im Farbton nicht mehr veränderte Lösung wird in Wasser gegossen. Ausscheidung schwach gelblicher Krystalle. Im Filtrat Spuren einer Sulfonsäure. — 0,1 g Bis-Chalkon B gibt mit 6 Tropfen Trichloressigsäure (Eisessiglösung) eine farblose Lösung. Auf Zusatz von Wasser wird das unveränderte Dimere B ausgefällt.

Vergleich des Dimeren B mit dem Reduktionsprodukt des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens

In der Anmerkung auf S. 10 dieser Abhandlung ist erwähnt, daß die früher von Stobbe und Hensel[1]) vermutete

[1]) Ber. 59, 2261 (1926).

Identität dieses Dimeren B mit der von Johannes Wislicenus und Lehmann[1]) durch Reduktion des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens gebildete Verbindung $C_{30}H_{24}O_2$ (Schmp. 220° bis 222°) widerlegt worden ist. Die Beweise hierfür sind folgende:

1. Eine Mischschmelzprobe dieses Reduktionsproduktes mit dem Bis-Chalkon B zeigte eine Depression von 20°.

2. Das Dimere B reagiert nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat, das Reduktionsprodukt liefert hingegen ein Dioxim (Schmp. 230°).

3. Das Dimere B isomerisiert sich beim Kochen in Essigsäureanhydrid unter Anwesenheit von Natriumacetat zum Dimeren D (Schmp. 195°); aus dem Lehmannschen Reduktionsprodukt entsteht neben braunem Harz ein Pinakolin bzw. ein Äthylenderivat $C_{30}H_{22}O$ (Schmp. 180—181°).

4. Beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure wird das Dimere B momentan citronengelb, dann hellorange, das Lehmannsche Reproduktionsprodukt aber hellrosa. Eine Eisessiglösung von Trichloressigsäure färbt das Dimere B nach eintägigem Stehen ganz schwach gelb, das Reduktionsprodukt orange.

5. Zu diesen Beweisen kommt ferner noch das verschiedene Verhalten beider Körper bei der Bestrahlung an der Quarz–Quecksilberlampe. Während das Dimere B in Pulverform erst nach 58 stündiger Bestrahlung anfängt sich zu bräunen, ist das feste Lehmannsche Reduktionsprodukt schon nach vier Stunden tief gelbbraun.

Bis-Chalkon C (Schmp. 178—179°)

Dieses Dimere bildete sich bei einem einzigen Versuche durch Belichtung von 2 g monomerem Chalkon in 5 ccm Benzol unter Zusatz einer Spur Jod im Glasgefäß. Ausbeute 7,5%. Schmp. 178—179° (aus Alkohol).

3,970 mg gaben 12,580 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O.

	Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2$:	Gefunden:
C	86,50	86,42 %
H	5,81	5,81 „

[1]) Ann. Chem. **302**, 204 (1898).

0,0054 g Subst.; 0,1181 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 4{,}5$.
Ber. Mol.-Gew.: 416. Gef. 407.

Bis-Chalkon D (Schmp. 195°)

Darstellung: 1. Durch fünfstündiges Erhitzen von 0,14 g Bis-Chalkon B mit 0,5 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid. 2. Durch sechsstündiges Kochen von 0,4 g Bis-Chalkon B mit 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat, 0,5 g Kaliumacetat, 4 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig. Beim Erkalten Ausscheidung des unveränderten Bis-Chalkons B; aus der eingeengten Mutterlauge Bildung des Bis-Chalkons D. Farblose Nadeln. Schmp. 195° (aus Eisessig).

4,077 mg gaben 12,910 mg CO_2 und 2,260 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2$:		Gefunden:
C	86,50	86,34 %
H	5,81	6,20 „

0,0067 g Subst.; 0,1494 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 10{,}5$.
Ber. Mol.-Gew.: 416. Gef. 426.

Das von H. Wieland[1]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf das Chalkon in geringer Menge erhaltene Dimere (Schmp. 134°) haben wir trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen (Temperatur, Intensität des Lichtes usw.) nicht gewinnen können.

p'-Methylchalkon,
$C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_4 . CH_3$

Darstellung: Nach Sorge[2]) scheidet sich bei der Zugabe einiger Tropfen 10 prozent. wäßriger Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von p-Toluylketon und Benzaldehyd zunächst ein öliges Produkt aus, das sich erst im Laufe von zwei Wochen in eine feste und in eine ölige Schicht trennt. Besser und schneller gelangt man zum Ziel, wenn man, wie Weygand und Matthes[3]), gleich von vornherein unter Eiskühlung zur alkoholischen Lösung des p-Toluylketons und des Aldehyds die Natronlauge gibt.

---

[1]) Ber. **37**, 1147 (1904).
[2]) Ber. **35**, 1070 (1902).
[3]) Ann. Chem. **449**, 57 (1926).

Wir erhielten das p'-Methylchalkon (α-Form) in guter Ausbeute beim Zutropfen von 10 ccm einer wäßrigen Natronlauge (10 prozentig) zu einer Mischung von 21,2 g Benzaldehyd, 26,8 g p-Methylacetophenon und 25—50 ccm Alkohol bei etwa -3^0 unter sofortigem Zufügen eines Impfkrystalles und längerem Reiben mit einem Glasstabe an den Wandungen des Gefäßes. Im Laufe $^1/_2$—1 Stunde war meist alles zu einem festen Krystallbrei des p'-Methylchalkons (Schmp. 74—75°) erstarrt.

Oxim: Darstellung nach dem oben für das Chalkonoxim beschriebenen Verfahren. Das p'-Methylchalkonoxim bildet farblose Blättchen, Schmp. 130—132° (aus absol. Alkohol).

5,250 mg gaben 0,275 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	5,91	5,97 %

Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen farblose Krystalle, Schmp. 150—160°, in geringer Menge gewonnen (? Hydroxylaminoxim des p'-Methylchalkons, vgl. S. 37 ff.).

p'-Methyldihydrochalkon[1]),
$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3$

Darstellung durch Reduktion des p'-Methylchalkons im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Die Hydrierung des p'-Methylchalkons verdanken wir Fräulein Maria Seyfarth, die (genau nach dem weiter unten für die Hydrierung des p-Methoxychalkons angegebenen Verfahren) einen Wasserstoffstrom in die mit kolloidalem Palladium versetzte, dauernd bewegte, alkoholische Lösung des p'-Methylchalkons einleitete. Die Absorption des Wasserstoffs fand lebhaft statt und führte zu einer Ausbeute von 56 % p'-Methyldihydrochalkon (Schmp. 69°), farblose Blättchen mit Perlmutterglanz (aus Alkohol). Das p'-Methyldihydrochalkon bleibt beim Stehen im Licht farblos im Gegensatz zum p-Methoxydihydrochalkon, das schon nach sehr kurzer Zeit einen gelblichen Farbton annimmt.

---

[1]) Vgl. Mailhe, Bull. soc. chim. France [4] **15**, 325 (1914).

Trockene Destillation des p'-Methylchalkons (Schmp. 74°)

2 g Keton in einem kleinen Kölbchen 45 Minuten lang erhitzt. Das Destillat der grünlichgelben Schmelze wurde in drei Fraktionen gesondert aufgefangen.

1. Fraktion: gelbbraune, ölige Tröpfchen.

2. Fraktion bei 320°: Halbfeste Masse, aus der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,5 g der β-Form des p'-Methylchalkons (Schmp. 55°) gewonnen werden konnten.

3. Fraktion bei 320–360°: Sauer reagierendes, hellbraunes Öl, aus dem nach dreitägigem Stehen Stilben (2 %) auskrystallisierte. Identifizierung durch den Schmp. 124° und durch violette Fluorescenz an der Heraeus'schen Analysenlampe. Das mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetatlösung in alkoholischer Lösung unter Erwärmen versetzte gelbbraune Öl hinterläßt beim Einengen eine braune, nach Stilben riechende harzige Masse, aus der keine Krystalle isoliert werden konnten.

4. Kolbenrückstand: Trennung in eine ätherlösliche hellbraune Masse (15 %) und in ätherunlösliche Kohleflitterchen (25 %).

Photochemisches Verhalten

I. Sonnenlicht. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 10 g p'-Methylchalkon (Schmp. 74°), in Pulverform zwischen Glasplatten, vom 22. Juli bis zum 15. Oktober 1927 belichtet. Nach 4 Tagen begannen die hellgrün-gelben Krystalle zu schmelzen, ohne die Farbe zu verändern. Am 27. Juli war die Masse fast vollständig geschmolzen und von ganz feinen neu gebildeten Kryställchen durchsetzt. Bis zum 15. Oktober konnte keine weitere wesentliche Veränderung beobachtet werden. Das mit absolutem Äther von den Glasplatten gespülte Belichtungsprodukt enthielt 13 % in Äther unlösliche Krystallnadeln, Schmp. 225—227°, die beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung zwei Krystallfraktionen lieferten. 1. Fraktion: 6,5 % farblose Nadeln des Bis-p'-Methylchalkons D (Schmp. 243°) (aus absolutem Alkohol und Eisessig).

4,326 mg gaben 13,690 mg CO_2 und 2,420 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	86,30 %
H	6,35	6,28 „

0,0100 g Subst.; 0,1215 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7{,}5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 439.

2. Fraktion: 6,5 % farblose Nadeln des Bis-p'-Methylchalkons C, Schmp. 205° (aus absolutem Alkohol und Eisessig).

4,155 mg gaben 13,170 mg CO_2 und 2,400 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	86,46 %
H	6,35	6,46 „

0,0095 g Subst.; 0,1065 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 8$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 446.

Der Abdampfrückstand der ursprünglichen Ätherlösung ist eine grünlich gelbe, nach Benzaldehyd riechende harzige Masse, die noch unverändertes monomeres Keton enthält.

B. In Lösung: Eine äthylalkoholische Lösung (40 ccm Alkohol) von 4 g p'-Methylchalkon in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft vom 26. Juli bis zum 12. August 1927, 16 Tage, belichtet (Lösungsfarbe anfangs grünlich gelb). Am 27. Juli hatten sich hellgrün-gelbe durchsichtige Krystalle in kettenförmiger Anordnung ausgeschieden, die im Sonnenlicht wieder vollständig schmolzen. Bei weiterer Belichtung begann eine reichliche Ausscheidung von farblosen Nadeln, während die überstehende Flüssigkeit im Farbton unverändert blieb. Die filtrierten Krystalle, 45 %, lieferten bei fraktionierter Krystallisation geringe Mengen des schwerer löslichen Bis-p'-Methylchalkons B, Schmp. 218° (aus Alkohol) und farblose Nadeln des leichter löslichen Bis-p'-Methylchalkons A, Schmp. 114° (aus Alkohol):

4,232 mg B gaben 13,320 mg CO_2 und 2,410 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	85,84 %
H	6,35	6,37 „

0,0093 g Subst.; 0,1117 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7{,}5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 444.

4,417 mg A gaben 13,920 mg CO_2 und 2,470 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	85,94 %
H	6,35	6,26 „

0,0103 g Subst.; 0,1291 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7{,}3$.

Ber. Mol.-Gew. 444. Gef. 437.

II. Quarz–Quecksilberlampe. A. In fester Form. 5 g Keton in einer unbedeckten Glasschale 55 Stunden belichtet. In der schnell geschmolzenen Masse bildeten sich feine Krystallnadeln. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute: 3% Dimeres D (Schmp. 243°), nach weiteren 55 Stunden 3% Dimeres D; und nach insgesamt 145 Stunden 3% Dimeres C Schmp. 205°).

B. In Lösungen. 5 g p'-Methylchalkon in alkoholischer Lösung im Uviolglasrohr belichtet. Nach 49 Stunden Ausscheidung farbloser Krystalle, die nach 116 Belichtungsstunden in schönen straußenfederartigen Gebilden an den Gefäßwandungen hafteten. 0,15 g Dimeres B, Schmp. 218° (aus Alkohol). Die von den Krystallen getrennte und noch weitere 40 Stunden belichtete grünlichgelbe alkoholische Lösung schied nach insgesamt 150 Belichtungsstunden farblose Nadeln, 8%, aus, Schmp. 108—218°, eine Mischung der Dimeren A und B, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol zum Teil getrennt wurden in das schwerer lösliche Dimere B (Schmp. 218°) und in das leichter lösliche Dimere A (Schmp. 114°).

Weitere Belichtungsversuche siehe S. 22 ff.

Alle Bis-p'-Methylchalkone liefern keine Semicarbazone. Das Bis-p'-Methylchalkon D wird beim Kochen mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat oder auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (vgl. S. 47) umgelagert in ein fünftes Dimeres, das Bis-p'-Methylchalkon E (Schmp. 216°):

4,658 mg gaben 14,880 mg CO_2 und 2,770 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	87,14 %
H	6,35	6,65 „

0,0123 g Subst.; 0,1200 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 9{,}5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 432.

p-Methylchalkon, $CH_3.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_5$

Das monomere Keton wurde nach dem Verfahren von Hanzlik und Bianchi[1]) dargestellt. Es erwies sich als zweckmäßig, die Kondensation zwischen dem p-Toluylaldehyd und dem Acetophenon gleich zu Beginn unter Eiskühlung vorzunehmen. Hierbei gesteht die ganze Masse in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol die Prismen bzw. Nadeln des von Weygand[2]) als β-Form bezeichneten p-Methylchalkons, Schmp. 96,5°, liefert.

Oxim: Hanzlik und Bianchi erhielten ein Oxim (Schmelzpunkt 91°), dünne Nädelchen. Wir haben bei der Zusammengabe heißer Lösungen von 4,5 g p-Methylchalkon (β-Form) in 30 ccm Alkohol, 2,1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 1,7 g Kaliumhydrat in 10 ccm Alkohol nach 5stündigem Kochen unter Rückfluß und nach Zusatz von Wasser zu der bräunlichen Reaktionsflüssigkeit farblose Nädelchen des p-Methylchalkonoxims, Schmp. 134° (aus absol. Alkohol) gewonnen:

5,2770 mg gaben 0,271 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 5,91	5,86 %

Photochemisches Verhalten

I. Sonne. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 7 g p-Methylchalkon (Schmp. 96,5°) wurden fein gepulvert zwischen Glasplatten vom 25. Juni bis zum 15. Oktober 1927, 111 Tage, belichtet. Bereits am vierten Tage beginnen die hellgrüngelben Krystalle teilweise zu schmelzen, sich aufzuhellen und mit zunehmender Bestrahlung zu bräunen. Bis zum 12. August bilden sich in der bräunlichen Schmelze große dunkelbraune Harzkomplexe, die von sehr feinen Kryställchen durchsetzt sind. Bei weiterer zweimonatlicher Sonnenbelichtung wird keine äußere Veränderung mehr beobachtet. Aufarbeitung wie bei dem Belichtungsprodukte des festen Chalkons durch Extraktion mit Äther. Belichtungsprodukte: 1. Farblose, in Äther unlösliche Krystalle, Schmp. 198—200° (aus Alkohol und Eisessig). Ausbeute: 14% Bis-p-Methylchalkon.

[1]) Ber. 32, 2283 (1899).
[2]) Ber. 60, 2431 (1927).

4,113 mg gaben 12,930 mg CO_2 und 2,400 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}O)_2$:		Gefunden:
C	86,44	85,79 %
H	6,35	6,53 „

0,0199 g Subst.; 0,1261 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 14$.

Ber. Mol.-Gew. 444. Gef. 436.

2. Braunes, leicht ätherlösliches, nach Toluylaldehyd riechendes Harz und unverändertes monomeres Keton.

B. In Lösungen: In einer zugeschmolzenen Glasröhre werden bei Gegenwart von Luft 5 g p-Methylchalkon in 90 ccm Chloroform vom 29. Juni bis zum 12. August 1927, 44 Tage, belichtet. Die anfangs klare, hellgrün-gelbe Chloroformlösung färbt sich bereits nach eintägiger Insolation bräunlich. Bis zum 12. August ist die Farbe bis zu rotbraun vertieft. Keine Krystallausscheidung. Aufarbeitung wie beim Chalkon. Aus der abgedampften rotbraunen Harzmasse wird neben Harz nur unverändertes monomeres Keton zurückgewonnen.

II. Quarz–Quecksilberlampe. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 2 g gepulvertes Keton werden in einer offenen Glasschale 115 Stunden belichtet. Nach zwölfstündiger Bestrahlung beginnen die Krystalle zusammenzubacken und sich zu bräunen. Die Bräunung nimmt bis zum Ende der Belichtungsperiode stark zu. Belichtungsprodukte: Farblose Krystalle, Schmp. 198—200° (aus Alkohol und Eisessig); 3 % unverändertes Keton; 95 % rotbraunes, nach Toluylaldehyd riechendes Harz, das noch unverändertes Keton enthält.

B. In Lösungen. Eine Chloroformlösung (20 ccm) von 1,5 g Keton wird 380 Stunden belichtet. Bräunung nach 115 Stdn. Belichtungsprodukte: 20 % unverändertes monomeres Keton und 80 % rotbraunes Harz.

5 g Keton in 50 ccm Äthylalkohol, teils gelöst, teils suspendiert, scheiden nach 194 stündiger Bestrahlung an den Wandungen der Uviolröhre einen sehr dünnen Belag farbloser Krystalle ab. Nach 391 Stunden wird hiervon abfiltriert. Es bleibt eine ganz geringe Menge feiner farbloser, in Alkohol unlöslicher, über 255° schmelzender Krystalle zurück. Die alkoholische braune Mutterlauge enthält unverändertes Keton und braunes Harz.

p,p'-Dimethylchalkon, $CH_3.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.CH_3$

Darstellung: Weygand und Matthes[1]) erhielten das Keton durch Kondensation des p-Toluylaldehyds und des Methylacetophenons mit Natriummethylatlösung. Wir vermischten unter Eiskühlung Lösungen von 13,4 g Methylacetophenon und 12 g p-Toluylaldehyd in 25 ccm Äthylalkohol mit 10 ccm einer 10 prozent. wäßrigen Natronlauge und erhielten in kurzer Zeit die Ausscheidung des p,p'-Dimethylchalkons, Schmp. 127,5° (aus Alkohol).

Photochemisches Verhalten

Quarz-Quecksilberlampe. I. In fester Form. 5 g grünlich gelbes Keton werden in einer offenen Glasschale 134 Stunden bestrahlt. Die Krystalle beginnen nach 9 stündiger Belichtung zusammenzubacken. Beim Abkühlen während der Dunkelperiode wird die Masse wieder spröde. Sie wird jeden Tag umgeschaufelt und zerstoßen. Belichtungsprodukte: 36% unverändertes Keton, 64% rotbraunes Harz.

II. In Lösung (bzw. Suspension). Eine Eisessiglösung von 1,5 g Keton in 10 ccm Eisessig wird 187 Stunden bestrahlt. Nach 3 stündiger Belichtung zeigt die über dem teilweise auskrystallisierten Keton stehende Lösung deutliche Fluorescenz. Sie ist im auffallenden Licht blutrot und in der Durchsicht hellbraun. Die Fluorescenz nimmt mit fortgesetzter Belichtung zu. Beim fraktionierten Abdampfen der zuletzt hellbraunen Lösung werden gelbgrüne Krystalle (Schmp. 127,5°) des unveränderten Ketons gewonnen; aus dem Rest der Mutterlauge neben rotbraunem Harz fast farblose Krystalle, die in baumartigen Gebilden an den Wandungen des Kölbchens hafteten (Schmp. 116°), wahrscheinlich ein Isomeres des monomeren Ketons.

p-Methoxychalkon, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_5$

Darstellung nach Pond, Maxwell und Norman[2]); Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen nach George S. Cruikshanks.[3])

[1]) Ann. Chem. **449**, 60 (1926).
[2]) Am. Soc. **21**, 966 (1899).
[3]) Diss. Leipzig 1904.

Photochemisches Verhalten: vgl. Stobbe und Wilson.[1]) Gewinnung des Dimeren A (Schmp. 164°) vgl. Stobbe und Hensel.[2])

p-Methoxydihydrochalkon,
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$

Die Darstellung wurde zunächst in Anlehnung an das Verfahren von G. Bargellini und Leda Bini[3]) in folgender dreifach abgeänderter Weise versucht:

I. Einleiten des Wasserstoffstromes in die nicht bewegte, mit frischem — von C. W. Heraeus bezogenem — Platinschwarz versetzte ätherische Ketonlösung. Nach 24 Stunden war die hellgrüngelbe Lösungsfarbe unverändert geblieben. Man erhielt das nicht hydrierte p-Methoxychalkon zurück.

II. Einleiten des Wasserstromes in die mit demselben Platinschwarz versetzte und dauernd gerührte ätherische Ketonlösung. Auch dieser Versuch war erfolglos.

III. Einleiten des Wasserstoffstromes in die in einem Schüttelgefäß unter dem Druck des Kippschen Apparates befindliche ätherische Ketonlösung bei Gegenwart von Platinschwarz. Resultat wie unter I und II.

Reduktion des p-Methoxychalkons bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Nach den vorstehenden erfolglosen Versuchen führte Fräulein Ursula Drehmann in dankenswerter Weise auf unsere Veranlassung die Reduktion des p-Methoxychalkons nach dem Verfahren von Paal aus.

5 g p-Methoxychalkon in 100 ccm 98 prozent. Alkohol gelöst und mit 5 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung (0,03 g Pd) versetzt (1,6 g $PdCl_4$ = 1 g Pd; 0,5 g protoalbinsaures Natrium in 150 ccm Wasser). Leitete man in diese Suspension im dauernd bewegten Schüttelgefäß einen Wasserstoffstrom unter dem Druck des Kippschen Apparates ein, so war die anfangs sehr lebhaft einsetzende Absorption des Wasserstoffs nach 5 Stunden beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols konnte aus dem in Äther aufgenommenen Rückstand das aus-

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 1722 (1910).
[2]) Ber. 59, 2254 (1926).
[3]) Gazz. chim. ital. 41, II, 435 (1911).

geflockte Palladium durch Abfiltrieren entfernt werden. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben farblose Nädelchen, die beim Ausfällen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser das reine p-Methoxydihydrochalkon (Schmp. 59°) lieferten.

p-Methoxy-p'-methylchalkon,
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : CH . CO . C_6H_4 . CH_3$

Lösungen von 13,6 g Anisaldehyd in 25 ccm absolutem Alkohol und 13,4 g Methylacetophenon in der gleichen Menge Alkohol bei −3° langsam mit 10 ccm einer 10 prozent. wäßrigen Natronlauge versetzt. Im Laufe einer Stunde erstarrte die Masse zu einem festen Brei, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hellgrüngelbe Blättchen (Schmp. 94°) lieferte. Ausbeute 45%.

4,510 mg gaben 13,38 mg CO_2 und 2,56 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	80,9	80,91 %
H	6,39	6,35 „

0,0142 g Subst.; 0,1012 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 22$.
Ber. Mol.-Gew.: 252. Gef. 255.

Photochemisches Verhalten. I. Sonne. A. In fester Form. Belichtung von 1 g Keton in Pulverform vom 26. Juli bis zum 19. Oktober 1927, 85 Tage, zwischen Glasplatten. Bei der Aufarbeitung der gebräunten Krystallmasse nach dem oben für die Chalkone angegebenen Verfahren, wird das monomere Keton neben rotbraunem Harz zurückgewonnen.

B. In Lösung (bzw. Suspension). Eine alkoholische Lösung von 2 g Keton in 40 ccm Alkohol in einer zugeschmolzenen Glasröhre vom 27. Juli bis zum 17. Oktober 1927, 81 Tage, belichtet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das unveränderte Keton aus. Bis zum 12. August sind alle Krystalle in der nun stark gebräunten Flüssigkeit gelöst. An den der Sonne zugekehrten Wandungen haben sich große braune Harztropfen gebildet, in denen kleine Klümpchen farbloser Krystalle eingebettet sind. Die alkoholische Lösung wird abgegossen und das an den Wandungen haftende Harz mit Äther extrahiert. Der Rückstand bestand aus in Äther unlöslichen, farblosen Krystallblättchen und Nadeln (Schmp. 208°) (aus Alkohol).

Ausbeute 2,5%. Die Menge war zur genaueren Untersuchung unzureichend. Der Abdampfrückstand des alkoholischen Extraktes enthält monomeres Keton und rotbraunes Harz.

II. Quarz–Quecksilberlampe. A. In fester Form. 5 g Keton in einer unbedeckten Glasschale 120 Stunden bestrahlt. Nach 2 Stunden beginnen die Krystalle unter allmählicher Bräunung zusammenzubacken. Bei der Extraktion mit Äther wird als Hauptmenge das monomere Keton neben braunem Harz zurückerhalten.

B. In Lösung (bzw. Suspension). 10 g Keton werden in 50 ccm Äthylalkohol, teils gelöst, teils suspendiert, belichtet. Nach 355 stündiger Bestrahlung enthält die rotbraun gewordene Lösung nur monomeres Keton und braunes Harz.

p, p'-Dimethoxychalkon,

$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : CH . CO . C_6H_4 . O . CH_3$

Darstellung: Nach Straus[1]), Straus und Heyn[2]) (Schmelzpunkt 101°).

Photochemisches Verhalten. Quarz–Quecksilberlampe. A. In fester Form. 2 g Keton in einer offenen Glasschale 145 Stunden bestrahlt. Bei der Aufarbeitung des Belichtungsproduktes nur unverändertes monomeres Keton neben braunem Harz. Analogie mit dem p-Methoxy-p'-methylchalkon.

B. In Lösung (bzw. Suspension). Eine Lösung von 2 g Keton in 60 ccm Alkohol 230 Stunden in einer Uviolröhre belichtet, scheidet an den Wandungen des Gefäßes, ebenso wie die alkoholische Lösung des p-Methoxy-p'-methylchalkons, große braune Harztropfen aus. Diese enthalten aber im Gegensatz zu dem Photoprodukt des zuletzt genannten Chalkons keine schwer löslichen Krystalle.

Methylen-3,4-dioxychalkon,

$(CH_2 . O_2) . C_6H_3 . CH : CH . CO . C_6H_5$

Darstellung nach von Kostanecki und Schneider.[3]) Lange gelbe Nadeln (Schmp. 122°).

---

[1]) Ann. Chem. **374**, 139 (1910).
[2]) Ann. Chem. **445**, 92 (1925).
[3]) Ber. **29**, 1892 (1896).

Photochemisches Verhalten: vgl. Stobbe und Wilson[1]) und Bretschneider.[2])

Ergänzungsversuche: I. Sonne. A. In fester Form. Lichtfilter Glas. 10 g gepulvertes Keton vom 15. Juli bis zum 17. Oktober 1927 belichtet. Das nach dieser Zeit ganz schwach gebräunte Krystallpulver enthielt nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unverändertes Keton neben Spuren von Harz.

B. In Lösung: Lichtfilter Glas. Eine Chloroformlösung (40 ccm Chloroform) von 5 g Keton färbte sich bei der Belichtung vom 16. Juli bis zum 12. August 1927 in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft tiefbraun. Der Abdampfrückstand war ein rotbraunes Harz, aus dem kein krystalliner Körper gewonnen werden konnte.

II. Quarz-Quecksilberlampe. In fester Form. Lichtfilter Quarzglas. 5 g gepulvertes Keton, in einer offenen Schale 134 Stunden belichtet, bräunten sich an der dem Lichte zugekehrten Seite etwas tiefer als beim gleichen Versuch im Sonnenlicht. Man gewann beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol nur das unveränderte Keton neben einer geringen Menge Harz.

β-Methylchalkon, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$

Photochemisches Verhalten im U.V.-Licht. 3 g flüssiges Dypnon unverdünnt und in alkoholischer sowie in Chloroformlösung 145 Stunden belichtet (Uviolglas). Nur unverändertes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Dypnon.

α-Methyl-p'-methoxychalkon und sein Isomeres, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C_6H_4.O.CH_3$ (Schmp. 30°)

Photochemisches Verhalten. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form. 0,3 g gelbliches Keton A werden in einer kleinen Uviolglasröhre belichtet. Hierbei entsteht infolge der Erwärmung durch die Lampe zunächst eine voll-

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 1724 (1910).
[2]) Diss. Leipzig 1929.

kommen durchsichtige gelbliche Schmelze, die in den nachfolgenden Dunkelperioden während der Nacht aber wieder krystallinisch erstarrt. Erst bei weiterer Fortsetzung der Bestrahlung schmilzt die Masse nicht mehr vollkommen. An den Wandungen der Röhre haben sich feine Krystallblättchen gebildet. Nach 52stündiger Belichtung wird das allmählich braun gewordene Belichtungsprodukt mit wenig warmem absolutem Alkohol überdeckt. Es bleiben kleine Mengen des Iso-α-Methyl-p'-methoxychalkons (Isomeres B) ungelöst, Schmp. 64,5° (aus absol. Alkohol):

4,776 mg gaben 14,160 mg CO_2 und 2,760 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	80,92	80,85 %
H	6,4	6,47 „

0,0156 g Subst.; 0,1472 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 16$.

Ber. Mol.-Gew.: 252. Gef. 265.

Die eingedunstete Mutterlauge enthält neben unverändertem Keton A ein braunes Harz.

B. In Lösung. Eine äthylalkoholische Lösung von 0,5 g Keton A wird in einer Uviolglasröhre 99 Stunden belichtet. Aus der allmählich tiefbraun gewordenen Lösung scheiden sich an den belichteten Glaswandungen kettenförmig angeordnete, durchsichtige, farblose, rhombische Krystallblättchen des Isomeren B aus. Kantenlänge 6 mm. Sie werden nach dem Abgießen der Mutterlauge und nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol von den Wänden abgestoßen und aus Alkohol umkrystallisiert (Schmp. 64,5°). Aus der weiter belichteten alkoholischen Mutterlauge werden nach insgesamt 138 Belichtungsstunden weitere Mengen dieser Krystalle gewonnen. Die eingedunstete Mutterlauge hinterläßt wenig braunes Harz.

Verhalten der Ketone A (Schmp. 30°) und B (Schmp. 64,5°) gegen Brom. Je 0,01 g beider Ketone in 2 ccm Chloroform mit 10 Tropfen Brom–Chloroformlösung (1 Tropfen = 0,0003 g Brom) versetzt. In der hellen Mittagssonne des 29. Februar 1928 erfolgte nach Verlauf von 3 Stunden gleichzeitige Entfärbung beider Lösungen. Weitere 10 Tropfen der

Brom–Chloroformlösung wurden nach 4 stündiger Sonnenbestrahlung am 29. Februar und 1. März 1928 von 14—16 Uhr und nach darauffolgendem zweitägigen Stehen im diffusen Tageslicht entfärbt.

Verhalten gegen wäßrige Permanganatlösung. Lösungen von 0,02 g A in 6 ccm Eisessig und von 0,01 g B in 3 ccm Eisessig werden bei Zimmertemperatur mit 35 ccm bzw. 15 ccm einer Kaliumpermanganatlösung versetzt. Umschlag des rotvioletten Farbtons nach Braun bei Ketonlösung A nach $23^1/_2'$, bei Ketonlösung B nach 20′.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren

Von **Walther Ruziczka**

(Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von weiland Prof. Dr. B. M. Margosches durchgeführt.)

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 19. Mai 1929)

Die jodometrische Säuremessung, die auf der Gleichung $JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_2$ beruht und zur Bestimmung starker Säuren schon lange Zeit in Verwendung stand, wurde von Schweitzer und Lungwitz[1]) in die Fettanalyse eingeführt. Sie bestimmten die bei der Hüblschen Jodzahlbestimmung und bei der Einwirkung alkoholischer Jodlösungen auf Fette entstandene Halogenwasserstoffsäure derart, daß sie nach Rücktitration des Jodüberschusses die Lösung mit 5 ccm einer 2 prozent. Kaliumjodatlösung versetzten und das ausgeschiedene Jod abermals durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung ermittelten. Ein Zusatz von Kaliumjodid ist unter den gegebenen Umständen überflüssig, da bereits diejenige Menge genügt, welche durch Rücktitration des Jodüberschusses mit Natriumthiosulfat entstanden ist.

Besonders wertvoll war die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf die Jodzahlschnellmethode von Margosches, Hinner und Friedmann[2]), da durch die Ermittlung der dort entstandenen jodometrisch meßbaren Säure der Reaktions-

[1]) Schweitzer u. Lungwitz, Chem. Soc. Ind. **14**, 130; Ref. Ber. III, 2930 (1895).

[2]) Margosches, Hinner u. Friedmann, Z. f. angew. Chem. **37**, 334 (1924).

chemismus (Hydrolyse des Jods nach der Gleichung $J_2 + H_2O = HJO + HJ$, Anlagerung der unterjodigen Säure an die Doppelbindung) bestätigt werden konnte. So ist beispielsweise bei Ölsäure 50% des verbrauchten Jods als Jodwasserstoffsäure vorhanden. In einzelnen Fällen, vor allem beim Ricinusöl und der Ricinolsäure, wurden jedoch auch höhere Säurewerte erhalten. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dieses Plus an Säure in ähnlicher Weise wie bei den Harzsäuren[1]) durch Abspaltung des angelagerten Halogens, oder durch die jodometrische Wirksamkeit der emulgierten, den hydroxylfreien Fettsäuren gegenüber stärkeren Ricinolsäure zu erklären sei. Da aber nicht nur Ricinolsäure, sondern auch Ricinusöl, bei dem die Carboxylgruppe verestert ist, einen Säurebetrag von mindestens 60% des Gesamtjodverbrauchs liefert, müßte, um diese Annahme zu stützen, die Hypothese herangezogen werden, daß das an und für sich leicht verseifbare Ricinusöl unter den bei der Jodzahlbestimmung obwaltenden Bedingungen, vor allem durch die Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure, gespalten werde, so daß die freie Ricinolsäure zur Wirkung käme.

Es wurden daher sowohl mit Ölsäure, als auch mit Ricinolsäure Versuche angestellt, ob ihre in zur Jodzahlschnellmethode analoger Weise hergestellten Emulsionen, mit Jodid-Jodatlösung versetzt, eine meßbare Jodmenge zur Ausscheidung brächten. Als Voraussetzung mußte zunächst gezeigt werden, daß die in diesem Falle zugesetzte Kaliumjodidmenge bereits genügt, um die Hydrolyse des Jods vollständig zurückzudrängen, einen Verbrauch des gegebenenfalls ausgeschiedenen Jods daher zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 0,15 g Fettsäure in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 200 ccm H_2O emulgiert, mit 5 ccm n/10-Jodjodkaliumlösung und 1 g Kaliumjodid versetzt und nach 5—15 Minuten mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, wobei festgestellt werden konnte, daß unter diesen Bedingungen kein Jodverbrauch eintritt, weshalb, allgemein gefaßt, die jodometrische Säuremessung auch auf ungesättigte Säuren angewendet werden kann. Werden daher Emulsionen von höheren Fettsäuren mit Jodid–Jodat-

[1]) Margosches, Fuchs u. Ruziczka, Chem. Umschau **34**, 215 bis 217 (1927).

lösung versetzt, so entspricht die ausgeschiedene Jodmenge, da eine Anlagerung ausgeschlossen erscheint, genau der unter den gegebenen Umständen zur Geltung kommenden jodometrischen Säurewirkung. Die unter Berücksichtigung dieser Umstände durchgeführten Versuche ergaben, daß sowohl bei Ölsäure, als auch bei Ricinolsäure eine minimale Jodausscheidung eintrat, die kaum einen Tropfen n/10-Thiosulfatlösung verbrauchte. Es kann infolgedessen das bei der Jodzahlbestimmung feststellbare Plus an Säure nicht durch die Wirkung der Oxysäure auf Jodid–Jodatlösung verursacht werden, so daß als einzige, plausilble Erklärungsmöglichkeit eine Abspaltung des angelagerten Halogens, ähnlich wie bei den Harzsäuren, angenommen werden muß.

Im weiteren Verlaufe der Studien wurde ich veranlaßt, die Kolthoffsche Modifikation der jodometrischen Säuremessung auf Emulsionen höherer Fettsäuren anzuwenden. J. M. Kolthoff[1]) hat nämlich gezeigt, daß auch schwache Säuren, die eine größere Dissoziationskonstante als 10^{-6} haben, jodometrisch titriert werden können, wenn man zu 10—25 ccm der Lösung 1 g Kaliumjodid, 5 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung und einen Überschuß an Thiosulfat hinzufügt und den Überschuß nach 15—30 Minuten zurücktitriert. Das π_H der Lösung beträgt dann etwa 7. Durch die Anwesenheit des Thiosulfatüberschusses bleibe die Jodkonzentration im Gleichgewichtssystem

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightleftharpoons 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

außerordentlich klein, so daß die Reaktion auch bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen beträchtlich schnell nach rechts verläuft.

Doch kann die Reaktion auch in einem anderen Sinne aufgefaßt werden. Da im Moment des Hinzufügens der Thiosulfatlösung erst ein Teil des der Säuremenge quantitativ entsprechenden Jods zur Ausscheidung gebracht wurde, ist der Weiterverlauf der Reaktion auch als direkte Oxydation des Thiosulfates vorstellbar. Bereits Riegler[2]) fand, daß Thio-

[1]) J. M. Kolthoff, Chem. Weekblad **23**, 260—261; Chem. Zentralbl. **1926**, II, 468.

[2]) Riegler, Z. f. anal. Chem. **35**, 308 (1896).

sulfat durch Jodsäure zu Tetrathionat unter gleichzeitiger Bildung von Jodid oxydiert wird und gab hierfür folgende Gleichung an:

$$6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + H_2O.$$

C. F. Walker[1]), der die Rieglerschen Versuchsergebnisse kontrollierte, fand, daß die zur Zersetzung einer gegebenen Thiosulfatmenge verbrauchte Kaliumjodatmenge beträchtlich geringer sein kann, als der Rieglerschen Gleichung entspricht. So werde Natriumthiosulfat bei geringem Volumen und bei Abwesenheit von Kaliumjodid bereits von 93 % der theoretischen Jodsäuremenge zersetzt, während bei größerer Verdünnung die Reaktion verzögert werde. Nichtsdestoweniger hat später Casolari[2]) eine Methode der Bestimmung von Brom- und Jodsäure mit $Na_2S_2O_3$ in saurem Medium ausgearbeitet. Er nimmt folgenden Reaktionsverlauf an:

$$6\,H_2S_2O_3 + HJO_3 = 3\,H_2S_4O_6 + HJ + 3\,H_2O.$$

Da starke Mineralsäuren aus Kaliumjodat Jodsäure in Freiheit setzen, gilt auch in diesem Falle die Ionengleichung:

$$6\,S_2O_3'' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,S_4O_6'' + J' + 3\,H_2O.$$

Bei der Kolthoffschen Variante der jodometrischen Säuremessung wird aber auch bei Gegenwart von schwachen Säuren und Kaliumjodat Thiosulfat verbraucht, es muß daher diese Ionengleichung auch für Säuren gelten, die bedeutend schwächer als Jodsäure sind. Daraus folgt, daß der von Kolthoff vorgeschriebene primäre Jodkalizusatz bei Säuren, die keine Jodzahl geben, prinzipiell überflüssig ist. Denn hier ist es nicht notwendig, durch Kaliumjodid die Hydrolyse des Jods zurückzudrängen, um eine Anlagerung desselben in Form von unterjodiger Säure zu vermeiden. Es wäre zu erwarten, daß unter dieser Voraussetzung Werte erzielt würden, die sowohl mit den bei Gegenwart von Kaliumjodid jodometrisch, als auch mit den acidimetrisch ermittelten übereinstimmten. Dies traf jedoch nicht zu. Wie Versuchsreihe 1 zeigt, stimmen wohl

[1]) Walker, Amer. Journ. Science Sillmann [4] **4**, 235—42; Chem. Zentralbl. **1897**, II, 805.

[2]) Casolari, Gazz. chim. ital. **37**, II, 609—618; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 855.

Versuchsreihe 1

Versuche mit einigen wasserlöslichen organischen Säuren zwecks Feststellung des Einflusses des Jodkalis bei der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff.

Angewendet angenähert n/5 - Lösungen der Säuren. 10 ccm der Säurelösung. Zusätze bei den jodom. Versuchen: 10 ccm Wasser, 10 ccm 3 prozent. KJO_3-Lösung bzw. 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung. Versuchsdauer: 30′.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Verbrauch an ccm n/10-KOH	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ mit KJ-Zusatz	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ ohne KJ-Zusatz
1	Essigsäure	16,59	16,54	17,65
2	Buttersäure	17,53	17,46	18,92
3	Glykolsäure	19,25	19,15	21,60
4	Weinsäure	18,62	18,65	20,58
5	Fumarsäure	17,03	16,97	17,92
6	Citronensäure	18,39	18,14	18,75
7	Salicylsäure	18,27	18,23	21,13

die bei Gegenwart von Kaliumjodid nach den Kolthoffschen Angaben durchgeführten Versuchsergebnisse mit den acidimetrischen Werten überein, nicht aber diejenigen, welche ohne primären Jodkalizusatz durchgeführt wurden. Es erscheint daher der primäre Jodkalizusatz zum Zwecke eines einheitlichen Verlaufes der Reaktion notwendig; weiter ist bemerkenswert, daß dieses Ergebnis sich mit dem von Walker bei der Einwirkung von Jodsäure auf Thiosulfat festgestellten deckt, daß nämlich bei Abwesenheit von Kaliumjodid eine bestimmte Thiosulfatmenge bereits von 93 % der berechneten Jodsäuremenge zersetzt wird; so beträgt beispielsweise bei der Reaktion Essigsäure–Kaliumjodat–Thiosulfat dieses Verhältnis 93,7 %.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen der Anwendung der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff auf Emulsionen höherer Fettsäuren wurde der primäre Jodkalizusatz daher nicht nur durchgeführt, um die Hydrolyse des Jods zurückzudrängen, sondern auch deshalb, um einen einheitlichen Verlauf der Reaktion zu gewährleisten. Es wurden Einwagen von 0,14—0,15 g in 10 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst, analog der Jodzahlschnellmethode mit 200 ccm H_2O von 20° C emulgiert, mit 10 ccm 10 prozent. Jodkalilösung, 5 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung und etwas Stärkelösung versetzt, ein Über-

schuß an n/10-Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt und nach 30′ mit n/10-Jodlösung zurücktitriert. In der gleichen Weise wurden Blindversuche angestellt und die Differenzen der Verbrauche an ccm n/10-Jodlösung in Rechnung gesetzt. Der auf diese Weise festgestellte Thiosulfatverbrauch wurde durch die Einwage dividiert und als ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung pro Gramm angegeben.

Von vornherein war es anzunehmen, daß es auf diese Weise nicht gelingen werde, zu einer quantitativen Bestimmung wasserunlöslicher Fettsäuren zu gelangen. Es war vielmehr die Absicht, einen Beitrag zur qualitativen Charakteristik derselben zu leisten, es mußte daher der Einfluß verschiedener, die Reaktion beeinflussender Faktoren untersucht werden. Schon die Vorversuche hatten ergeben, daß als wichtigste Variable der Thiosulfatüberschuß anzusehen sei, weshalb zunächst dessen Studium in Angriff genommen wurde. Wie aus Versuchsreihe 2 und Fig. 1 hervorgeht, nimmt der reaktionsfördernde Einfluß desselben mit steigender Thiosulfatkonzentration stetig ab, bis schließlich Werte an ccm $Na_2S_2O_3$ pro Gramm erzielt werden können, die bei weiterer Steigerung des Thiosulfatzusatzes praktisch konstant bleiben, so daß von einem „jodometrischen

Versuchsreihe 2

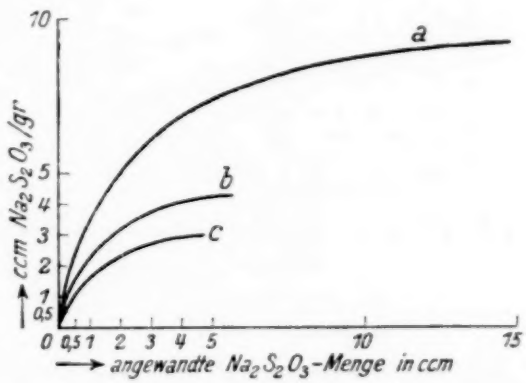
Einfluß des Thiosulfatüberschusses auf den $Na_2S_2O_3$-Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ und KJO_3.

Lösungsmittel: 10 ccm Alkohol (96 %). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung, Überschuß an $Na_2S_2O_3$. Versuchsdauer: 30′.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Angew. ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Ölsäure		
1	0,1444	0,61	0,23	1,58
2	0,1443	1,22	0,39	2,68
3	0,1440	1,83	0,45	3,11
4	0,1463	2,44	0,50	3,39
5	0,1426	3,05	0,52	3,65
6	0,1423	3,66	0,56	3,90
7	0,1477	4,27	0,61	4,10
8	0,1477	6,10	0,61	4,10
9	0,1430	7,32	0,58	4,06
10	0,1489	10,98	0,62	4,14

Versuchsreihe 2 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Einwage in g	Angew. ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Linolsäure		
11	0,1412	0,61	0,25	1,76
12	0,1424	1,22	0,40	2,86
13	0,1485	1,83	0,48	3,26
14	0,1421	2,44	0,48	3,50
15	0,1423	3,05	0,53	3,74
16	0,1471	3,66	0,58	3,94
17	0,1443	4,27	0,59	4,11
18	0,1552	5,49	0,64	4,13
19	0,1540	7,32	0,65	4,24



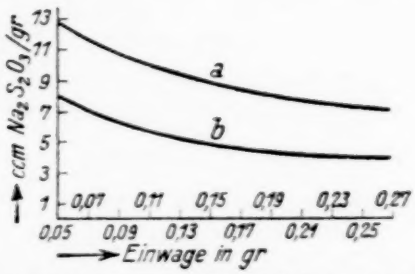
a = Ricinolsäure. *b* = Ölsäure. *c* = Erukasäure.

Fig. 1.

Grenzwert" gesprochen werden kann. Versuchsreihe 2 zeigt weiter, daß das diesbezügliche Verhalten der Linolsäure dem der Ölsäure entspricht, der Ungesättigtheitsgrad daher keine Rolle spielt. Hingegen werden, wie aus dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel der Ricinolsäure hervorgeht, bei Oxylsäuren höhere, bei Säuren mit größerer Kohlenstoffanzahl wie der Erukasäure niedrigere Werte erzielt. Das entspricht einerseits der bekannten Tatsache, daß durch OH-Gruppen die Stärke einer Säure erhöht wird, andererseits dem Umstand, daß bei größerem Molekulargewichte naturgemäß die Säurezahl sinkt, die in der Gewichtseinheit enthaltene absolute Anzahl an Carboxylgruppen daher kleiner ist.

Um einen weiteren Einblick in das jodometrische Verhalten emulgierten Fettsäuren zu erhalten, wurden auch die

anderen Reaktionsteilnehmer, Einwage und Versuchsdauer variiert (Fig. 2, Versuchsreihe 3, 4, 5). Wie aus Fig. 2 hervorgeht, nehmen mit steigender Einwage die Werte von ccm $Na_2S_2O_3$ pro Gramm ab, und zwar sind bei kleinen Einwagen die Unterschiede am größten. Versuchsreihe 3, 4 und 5 zeigen, daß auch erhöhte Zusätze an KJ und KJO_3, ferner eine Verlängerung der Versuchsdauer Steigerungen des Thiosulfatverbrauches bedingen, doch geht andererseits aus Versuchsreihe 6 hervor, daß es trotzdem möglich ist, unter genauer Einhaltung gleichartiger Versuchsbedingungen bei verschiedenen Fettsäuren Werte



—→ Einwage in g. a = Ricinolsäure. b = Ölsäure.
Fig. 2.

Versuchsreihe 3

Einfluß der Jodidkonzentration auf den $Na_2S_2O_3$-Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $Na_2S_2O_3$.

Lösungsmittel: Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, wechselnde Mengen 10prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3prozent. KJO_3-Lösung, Überschuß an $Na_2S_2O_3$. Versuchsdauer: 30′.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Jodatmenge in ccm 10%	Angew. ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Ölsäure			
1	0,1572	5	7,96	0,71	4,55
2	0,1444	20	11,20	1,11	7,69
3	0,1440	45	11,20	1,14	7,90
		Versuchsmaterial: Linolsäure			
4	0,1448	5	7,96	0,66	4,58
6	0,1442	20	11,20	1,00	6,92
6	0,1471	45	11,20	1,06	7,20
		Versuchsmaterial: Ricinolsäure			
7	0,1494	5	7,96	1,34	8,95
8	0,1436	20	11,20	1,40	9,43
9	0,1446	45	11,20	1,43	9,88

Versuchsreihe 4

Einfluß der Jodatkonzentration auf den $Na_2S_2O_3$-Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $Na_2S_2O_3$.

Lösungsmittel: Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, wechselnde Mengen 3 prozent. KJO_3-Lösung, Überschuß an $Na_2S_2O_3$. Versuchsdauer: 30′.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Jodatmenge in ccm 3%	Angew. ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Ölsäure			
1	0,1572	5	7,96	0,71	4,55
2	0,1436	20	11,09	1,02	6,90
3	0,1515	50	11,09	1,28	8,46
4	0,1515	100	11,09	1,75	11,52
5	0,1580	150	11,09	1,80	11,37
		Versuchsmaterial: Linolsäure			
6	0,1448	5	7,96	0,66	4,58
7	0,1521	20	11,09	1,13	7,41
8	0,1462	50	11,09	1,30	8,90
9	0,1412	100	11,09	1,59	11,25
10	0,1503	150	11,09	1,68	11,19
		Versuchsmaterial: Ricinolsäure			
11	0,1494	5	7,96	1,34	8,95
12	0,1666	20	11,09	1,56	9,37
13	0,1400	50	11,09	1,60	11,42
14	0,1445	100	11,09	1,72	11,94
15	0,1474	150	11,09	1,75	11,84

Versuchsreihe 5

Einfluß der Versuchsdauer auf den $Na_2S_2O_3$-Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $Na_2S_2O_3$.

Lösungsmittel: Alkohol 96%. Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3 prozent. KJO_3-Lösung, Überschuß an $Na_2S_2O_3$.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Versuchsdauer	Angew. ccm n/10-$Na_2S_2O_2$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Ölsäure			
1	0,1464	sofort	8,12	0,21	1,44
2	0,1469	5 Min.	8,12	0,45	3,09
3	0,1466	15 „	8,12	0,56	3,81
4	0,1432	30 „	7,32	0,58	4,06
5	0,1593	24 Stdn.	8,12	1,10	6,88

Versuchsreihe 5 (Fortsetzung)

Vers.-Nr.	Einwage in g	Versuchsdauer	Angew. ccm n/10-$Na_2S_3O_2$	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
		Versuchsmaterial: Linolsäure			
6	0,1460	sofort	8,12	0,18	1,20
7	0,1497	5 Min.	8,12	0,42	2,82
8	0,1480	15 „	8,12	0,52	3,50
9	0,1540	30 „	7,32	0,65	4,24
10	0,1473	24 Stdn.	8,12	0,98	6,62
		Versuchsmaterial: Ricinolsäure			
11	0,1484	sofort	8,12	0,43	2,89
12	0,1491	5 Min.	8,12	0,67	4,52
13	0,1493	15 „	8,12	1,04	6,94
14	0,1545	30 „	9,44	1,36	8,80
15	0,1453	24 Stdn.	8,12	1,86	12,77

Versuchsreihe 6 und 6a

Vergleich der jodometrischen Grenzwerte verschiedener höherer Fettsäuren unter gleichen Bedingungen.

Lösungsmittel: 10 ccm Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3 prozent. KSO_3-Lösung, Überschuß an $Na_2S_2O_3$. Versuchsdauer: 30′.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage in g	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	ccm n/10-$Na_2S_2O_3$/g
1	Laurinsäure . .	0,1491	0,92	6,15
2	Ölsäure	0,1469	0,62	4,14
3	Oktadezensäure .	0,1616	0,71	4,42
4	Elaidinsäure . .	0,1521	0,61	3,97
5	Stearolsäure . .	0,1482	0,68	4,61
6	Linolsäure . . .	0,1504	0,65	4,24
7	Erukasäure . .	0,1454	0,42	2,91
8	Rizinolsäure . .	0,1482	1,35	9,10
9	Dioxystearinsäure (9, 10) . . .	0,1530	2,14	13,98
10	Trioxystearinsäure (9, 10, 12) . .	0,1479	2,59	17,50

Versuchsreihe 6a

[In folgenden Versuchen wurde zur Herstellung der Emulsion statt 200 ccm Wasser 200 ccm Alkohol (50%) angewendet.]

1	Stearinsäure . .	0,0552	0,86	15,60
2	Dioxystearinsäure (9, 10) . . .	0,0498	1,43	28,73
3	Trioxystearinsäure (9, 10, 12) . .	0,0591	2,13	36,00

zu erhalten, die in bestimmtem Zusammenhang mit ihrer Konstitution stehen. Sämtliche Zusätze und die Versuchsdauer wurden möglichst konstant gehalten und vor allem ein Thiosulfatzusatz gewählt, der, entsprechend Fig. 1, bereits Konstanz der Werte anzunehmen gestattete. Bei den geschilderten Versuchen erwies sich ein solcher von 10—15 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung als zweckmäßig. Sonst wurde die Kolthoffsche Vorschrift im Prinzip eingehalten.

Es zeigt sich nun, daß bei fünf hydroxylfreien Fettsäuren gleicher Kohlenstoffanzahl (Ölsäure, Oktadezensäure, Elaidinsäure, Stearolsäure, Linolsäure) unabhängig vom Sättigungsgrad Werte erzielt wurden, die im großen und ganzen als übereinstimmend angenommen werden können. Laurin- und Erukasäure ergeben, entsprechend der höheren bzw. niedrigeren Säurezahl, einen höheren bzw. niedrigeren Wert, so daß man fast von einer „jodometrischen Säurezahl" sprechen könnte, wenn nicht, wie aus den weiteren Beispielen der Versuchsreihe 6 zu entnehmen ist, auch vorhandene Hydroxylgruppen zur Geltung kämen. Diese bewirken eine entsprechende Steigerung des Thiosulfatverbrauches, welche außerdem ihrer Anzahl proportional ist. Da Stearinsäure, die ebenfalls mit ihren beiden Oxysäuren verglichen werden sollte, unter den sonst angewandten Bedingungen nicht emulgierbar ist, wurde eine niedrigere Einwage und zur Emulgierung 50 prozent. Alkohol gewählt. Versuchsreihe 6a zeigt auch in diesem Falle ein ähnliches Verhältnis.

Schließlich wurden noch einige Versuche angestellt, die jodometrische Säuremessung nach Kolthoff auch bei der Jodzahlschnellmethode anzuwenden. Das Ergebnis ist in Versuchsreihe 7 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Säurewerte gerade um den Betrag höher sind, als der unter diesen Umständen zur Geltung kommenden jodometrischen Säurewirkung der emulgierten Fettsäuren entspricht. Bei neutralen Ölen ergibt sich keinerlei Steigerung der normalen Säurewerte. Es tritt demnach auch beim Ricinusöl bei der Durchführung der Jodzahlschnellmethode keine Verseifung ein.

Meinem verehrten, leider viel zu früh verstorbenen Lehrer, Professor Dr. M. Margosches, ferner seinem ehemaligen Assi-

stenten Herrn Dr. Karl Fuchs bin ich für manchen im Verlaufe dieser Arbeit erteilten wertvollen Rat zu außerordentlichem Danke verpflichtet.

Versuchsreihe 7

Bestimmung der bei der Jodzahlschnellmethode entstehenden Säure nach Kolthoff, mit Berücksichtigung des durch die Fettsäuren allein unter den gegebenen Bedingungen verursachten Thiosulfatverbrauches.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage	Verbrauch an ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Jodzahl	Gesamtsäure in ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Säureabzug in ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Gesamtsäure in %	Jodwasserstoffsäure in %
1	Ölsäure, technisch	0,1730	11,54	84,7	6,66	0,71	57,7	51,6
2	Ölsäure, chem. rein	0,1496	10,67	89,8	5,97	0,61	55,9	50,2
3	Oktadezensäure	0,1471	10,53	90,9	6,05	0,67	57,5	51,1
4	Elaidinsäure	0,1507	10,41	87,7	5,82	0,62	55,9	50,1
5	Linolsäure	0,1200	17,13	181,2	9,39	0,50	54,8	51,9
6	Ricinolsäure	0,1476	10,46	89,9	8,26	1,34	79,0	66,3
7	Ricinusöl (neutral)	0,1544	11,11	91,3	7,51	—	67,6	67,6
8	Mohnöl (neutral)	0,1006	10,31	130,2	5,20	—	51,3	51,3

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, daß für die Kolthoffsche Methodik der quantitativen jodometrischen Messung schwacher Säuren die Gleichung

$$6\,S_2O_3'' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,S_4O_6'' + J' + 3\,H_2O$$

angenommen werden kann und dies dadurch gestützt, daß auch bei Abwesenheit von KJ Thiosulfat verbraucht wird, allerdings mehr, als der Theorie entspricht. Letztere Feststellung deckt sich mit der von Walker bei der Einwirkung von Jodsäure auf Thiosulfat gewonnenen.

2. Die jodometrische Säuremessung kann bei ungesättigten Säuren angewendet werden, da durch den Jodkalizusatz Bildung und Anlagerung von unterjodiger Säure verhindert wird.

3. Wird eine Emulsion von Ölsäure oder Ricinolsäure mit Jodid–Jodatlösung versetzt, tritt eine kaum meßbare Jodausscheidung ein. Der bei Anwendung der Jodzahlschnellmethode auf Rizinolsäure feststellbare, abnormal hohe Säurewert ist daher nur durch Abspaltung bereits angelagerten Halogens, ähnlich wie bei den Harzsäuren, erklärlich.

4. Wird die Kolthoffsche Methodik der jodometrischen Säuremessung auf Emulsionen höherer Fettsäuren angewendet, ergibt sich ein Thiosulfatverbrauch, welcher von der Versuchsdauer und der Konzentration sämtlicher Reaktionsteilnehmer abhängig ist.

5. Bei Anwendung eines genügend großen Thiosulfatüberschusses und genauer Einhaltung aller anderen Versuchsbedingungen werden Säurewerte erhalten, die bei ein und demselben Produkt nahezu konstant sind. Sie sind dem Kohlenstoffgehalt umgekehrt proportional, vom Ungesättigtheitsgrad unabhängig und werden durch Hydroxylgruppen, entsprechend ihrer Anzahl gesteigert.

6. Wird bei der Jodzahlschnellmethode die Kolthoffsche Säurebestimmungsmethodik angewendet, ergeben sich bei Fettsäuren, im Gegensatz zu Neutralölen, wesentlich höhere Säurewerte, die bei Berücksichtigung der unter diesen Bedingungen zur Geltung kommenden Fähigkeit der Fettsäuren, Thiosulfat zu verbrauchen, rechnerisch auf die normalen Zahlen reduziert werden können.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidelberg

Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester

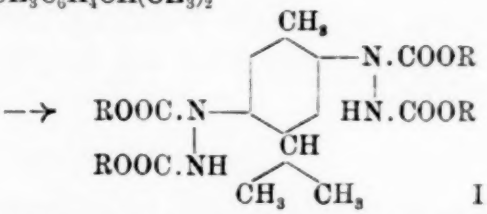
Von **R. Stollé** und **W. Reichert**

(Eingegangen am 7. Juni 1929)

Die von K. Leffler[1]) und später von G. Adam[2]) ausgeführten Versuche, Azodicarbonsäureester mit solchen Verbindungen unter Vermittlung von Kondensationsmitteln zusammenzulagern, die ohne letztere nicht oder sehr langsam reagieren, wurden durch einige andere Anlagerungsreaktionen erweitert.

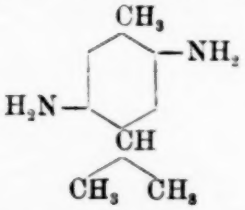
Cymol lagert sich mit zwei Molekülen Azodicarbonsäuredimethyl- und -diäthylester unter Bildung von Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol bzw. Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol zusammen

$$2\,ROOC.N{=}N.COOR + CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2 \longrightarrow$$



I

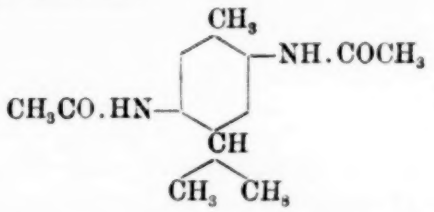
Der Beweis der Anlagerung in 2,5-Stellung wurde durch Überführung in Diamino-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol



[1]) R. Stollé u. K. Leffler, B. **57**, 1061 (1924); K. Leffler, Über Anlagerungsreaktionen mit Azodibenzoyl und Azodicarbonsäureester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 167 (1925); G. Adam, Über Anlagerungsreaktionen des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

und dessen Diacetylderivat Bis-[acetylamino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol erbracht

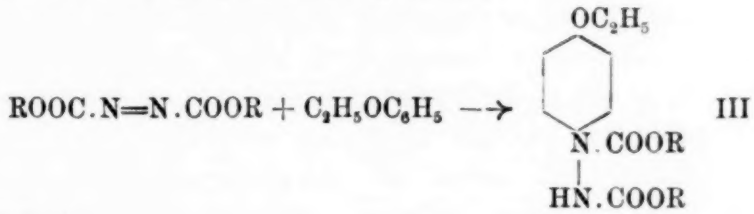


II

Da O. Diels die Kondensation von Azodicarbonsäureestern mit Phenolen, anscheinend aber nicht die mit Phenoläthern, geglückt ist, wurden weiter Phenetol und Anisol zu den Anlagerungsversuchen gewählt.

Die hierbei, sowie bei der Zusammenlagerung von Cymol mit Azodicarbonsäureester entstehenden Hydrazinabkömmlinge sind gegen Salzsäure, auch in der Hitze, sehr beständig, so daß die Abspaltung der Carboxalkylgruppen nicht gelingt. Bei Anwendung von starker Jodwasserstoffsäure werden nur die entsprechenden Aminoverbindungen gewonnen.

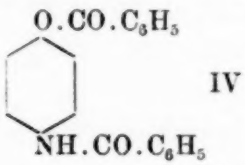
Phenetol wird von Azodicarbonsäuredimethyl- und -diäthylester unter Bildung von Dicarboxymethylhydrazino-4-phenetol bzw. Dicarboxäthylhydrazino-4-phenetol



III

angelagert.

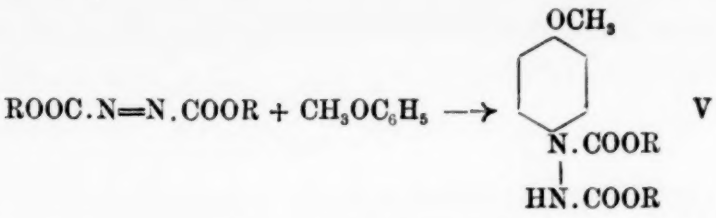
Die Anlagerung in 1,4-Stellung wird durch das bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig entstehende p-Aminophenol (als Dibenzoyl-p-aminophenol



IV

gekennzeichnet) erwiesen.

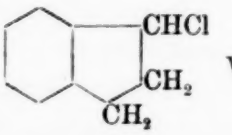
Anisol lagert sich an Azodicarbonsäuredimethylester unter Bildung von Dicarboxymethylhydrazino-4-anisol an



V

Die Anlagerung ist entsprechend der für Dicarboxalkylhydrazino-4-phenetol erwiesenen Konstitution in 1,4-Stellung anzunehmen.

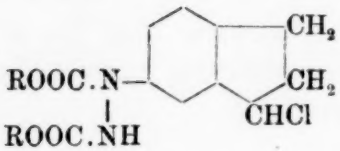
Die von O. Diels[1]) ausgeführte Zusammenlagerung von Inden mit Azodicarbonsäureester ohne Kondensationsmittel beanspruchte längere Zeit (etwa einen Monat). Bei dem Versuch, die Zusammenlagerung durch Einfluß von Chlorwasserstoff zu beschleunigen, wirkte letzterer auf Inden unter Bildung von α-Chlorhydrinden ein[2])



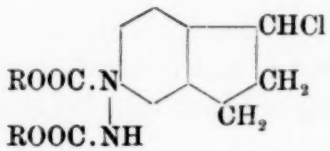
VI

so daß ein Anlagerungsprodukt erhalten wurde, das als Abkömmling des α-Chlorhydrindens angesprochen werden muß.

Da eine Zusammenlagerung gesättigter Verbindungen mit Azodicarbonsäureester bislang noch nicht beobachtet worden ist, wie auch die später erörterte Verkochung von Azodicarbonsäureester in Dekalin zeigt, ist eine Zusammenlagerung des Benzolkerns im Inden mit Azodicarbonsäureester anzunehmen, wohl im Sinne einer der nachstehenden Formeln



VII



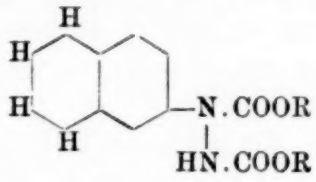
VIII

Versuche, durch Behandlung des Anlagerungsproduktes mit konzentriertem Ammoniak oder Natriumäthylat ein salzsäurefreies Produkt zu erhalten, führten nicht zum Ziel.[3])

---

[1]) Ann. Chem. **450**, 241 (1926).
[2]) Vgl. Ber. **44**, 1444 (1911).
[3]) Vgl. Chem. Zentralbl. **1924**, I, 1785; **1926**, I, 1168.

Auch bei der Zusammenlagerung von Tetralin mit Azodicarbonsäure-dimethyl- und -diäthylester wurden Hydrazin-Abkömmlinge erhalten, denen nach den bei der Anlagerung von Azodicarbonsäureestern an Toluol und Brombenzol gemachten Erfahrungen[1]) wohl die Formel



IX

zukommt.

Versuchsteil

Bis-[di-(carboxy-methyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (I)

wurde durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure zu einem gekühlten Gemisch von Cymol (25 MM.) und Azodicarbonsäure-dimethylester (50 MM.) erhalten. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 220°.

0,1431 g gaben 0,2645 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.
0,1523 g „ 17,4 ccm N_2 bei 14° und 757,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_8N_4$:		Gefunden:
C	50,67	50,41 %
H	6,15	6,40 „
N	13,14	13,34 „

Der Ester ist wenig in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol löslich und läßt sich andererseits auch durch Einwirkung von Azodicarbonsäure-dimethylester auf Cymol nach Zusatz von einigen Körnchen Jod bei Wasserbadtemperatur bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff gewinnen.

Der Ester lieferte bei Einwirkung von Eisessig—Jodwasserstoffsäure, Reduktion des ausgeschiedenen Jods durch Schwefelwasserstoff und Acetylierung Bis-[acetylamino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (II) vom Schmp. 257°, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe[2]) (257°) als solches sichergestellt wurde.

[1]) Ber. **57**, 1063 (1924).
[2]) P. Kehrmann u. J. Messinger, Ber. **23**, 3558 (1890).

Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (I)

aus Azodicarbonsäure-diäthylester und Cymol mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 192°.

0,1896 g gaben 20,0 ccm N_2 bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{34}O_8N_4$:		Gefunden:
N	11,61	11,78 %

Der Ester ist nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenetol (III)

aus Azodicarbonsäure-dimethylester und Phenetol in gekühlter ätherischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure, oder aus dem Gemisch der beiden Bestandteile nach Zusatz einiger Körnchen Jod beim Einleiten von Chlorwasserstoff. Aus Wasser weiße, seidige Nädelchen vom Schmp. 135°.

0,1562 g gaben 0,3074 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.
0,1204 g „ 10,85 ccm N_2 bei 13° und 761 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5N_2$:		Gefunden:
C	53,71	53,67 %
H	6,01	6,26 „
N	10,45	10,61 „

Der Ester ist in heißem, weniger in kaltem Wasser, in Äther und in Alkohol löslich. Die heiße wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung erst nach Zusatz von Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird durch Pergrelonlösung gelb gefärbt, wohl unter Abspaltung einer Carbmethoxylgruppe und Oxydation zur Azoverbindung.

Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (III)

wurde nach den für den Methylester gegebenen Vorschriften dargestellt. Feine weiße Nädelchen vom Schmp. 81° aus Alkohol, die ziemlich schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser löslich sind, im übrigen denen des Methylesters entsprechende Eigenschaften zeigen.

0,1436 g gaben 11,85 ccm N_2 bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_5N_2$:		Gefunden:
N	9,46	9,52 %

Das durch Spaltung mit Jodwasserstoff–Eisessig gewonnene p-Aminophenol wurde nach Schotten-Baumann in das Dibenzoylderivat (IV), Nädelchen (nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig) vom Schmp. 237°, übergeführt und durch Schmelzpunkt einer Mischprobe[1]) und Eigenschaften als solches sichergestellt.

Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (V)

wurde durch Zusammenlagerung von Azodicarbonsäure-dimethylester und Anisol unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoff in Gegenwart von etwas Jod gewonnen. Aus Alkohol weiße Nädelchen vom Schmp. 99°.

5,110 mg gaben 9,775 mg CO_2 und 2,640 mg H_2O.
0,1812 g „ 18,3 ccm N_2 bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5N_2$:		Gefunden:
C	51,95	52,17 %
H	5,56	5,78 „
N	11,03	11,23 „

Der Ester ist in heißem, kaum in kaltem Wasser, in Äther und in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Inden an Azodicarbonsäuredimethylester (VII bzw. VIII?)

In ein Gemisch von 3,6 g (25 MM.) Azodicarbonsäuredimethylester und 2,9 g (25 MM.) Inden wurde, nach Zusatz von einigen Körnchen Jod, trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei unter Erwärmung ein zähflüssiges Produkt entstand. In wenigen Kubikzentimetern absolutem Äther gelöst, schied sich nach eintägigem Stehen ein krystalliner Niederschlag ab, der abgesaugt, mit wenig Äther gedeckt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das erhaltene weiße Krystallpulver schmilzt bei 138°. Ausbeute 2,3 g (9 MM.).

4,365 mg gaben 8,410 mg CO_2 und 1,990 mg H_2O.
0,1986 g „ 17,2 ccm N_2 bei 22° und 748 mm.
0,2100 g „ 0,1039 g AgCl.

---

[1]) Das Vergleichspräparat wurde nach Hinsberg, Ann. Chem. 254, 256 (1889) gewonnen.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
C	52,24	52,55 %
H	5,06	5,10 „
N	9,37	9,55 „
Cl	11,87	12,24 „

Der Ester ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Inden an Azodicarbonsäure-diäthylester (VII bzw. VIII?)

Dasselbe wurde, ausgehend von Azodicarbonsäure-diäthylester, unter den gleichen Bedingungen, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, gewonnen. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 111°.

0,1603 g gaben 12,8 ccm N_2 bei 23° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
N	8,58	8,80 %

Der Ester ist nicht in Wasser, ziemlich in Äther und in heißem Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäure-dimethylester (IX)

Azodicarbonsäure-dimethylester wurde mit einem Überschuß von Tetralin einige Stunden am Steigrohr erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete krystallinische Ausscheidung lieferte, abgesaugt, mit wenig Alkohol gedeckt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 136°.

0,1554 g gaben 0,3452 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.
0,1781 g „ 16,1 ccm N_2 bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2$:		Gefunden:
C	60,43	60,58 %
H	6,52	6,80 „
N	10,07	10,24 „

Der Ester ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Das Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäure-diäthylester (VIII)

wurde, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, ausgehend von Azodicarbonsäure-diäthylester erhalten, wobei wohl wegen der größeren Löslichkeit in Tetralin Ausscheidung erst nach längerem Stehen stattfand. Das aus Alkohol gewonnene weiße Krystallpulver schmilzt bei 106°.

0,1482 g gaben 12,1 ccm N_2 bei 21° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,18	9,31 %

Der Ester ist nicht in Wasser, leicht in Äther und in heißem Alkohol löslich.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyls und Azodicarbonsäure-dimethylesters

Von **R. Stollé** und **W. Reichert**[1])

(Eingegangen am 11. Juni 1929)

R. Stollé[2]) hat beim Eintragen von Azodibenzoyl in einen auf 200—300° erhitzten Kolben Benzil, wenn auch in geringer Ausbeute,

$$C_6H_5.CO.N{=}N.CO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + N_2$$

erhalten.

R. Stollé und J. Holzapfel[3]) haben dann die Zersetzung von Azodibenzoyl beim Verkochen in Xylollösung untersucht und dabei unter Entwicklung von nur 37% Stickstoff die Bildung von Benzil, Tribenzoylhydrazin, Diphenylfurodiazol und Benzoesäure festgestellt.

Gelegentlich der Untersuchungen über die thermische Spaltung der Acyl-azo-triphenylmethane haben H. Wieland und vom Hove[4]) auch die des Azodibenzoyls durch Erhitzen in Lösungsmitteln durchzuführen versucht.

Azodibenzoyl, in Petroläther erhitzt, blieb unverändert. In siedendem Xylol erfolgte Abspaltung von 25—30% des Stickstoffs: aus der Lösung wurden Dibenzoylhydrazin und Spuren Benzaldehyd erhalten.

Wir haben zunächst Azodibenzoyl in höher siedenden Lösungsmitteln verkocht. Als solche wurden Dekalin (Siede-

---

[1]) Vgl. W. Reichert, Über Anlagerungs- und Zersetzungsreaktionen des Azodibenzoyls und des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1928.

[2]) Ber. **45**, 277 (1912).

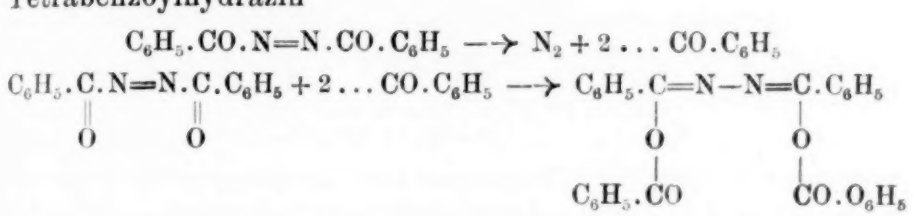
[3]) Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacidylverbindungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

[4]) Ann. Chem. **446**, 47 (1926).

punkt 188°), Tetralin (Siedep. 205°) und Naphthalin (Siedepunkt 218°) verwandt.

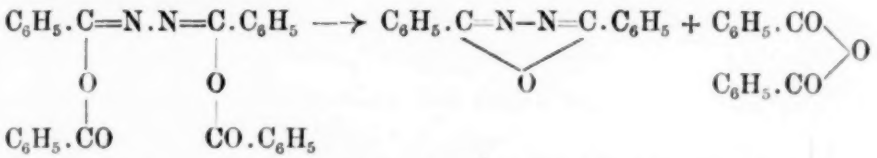
Die Verkochungen führten zur Abspaltung von 50% des Stickstoffs unter Bildung von Diphenylfurodiazol und Benzoesäureanhydrid.[1])

Der Reaktionsverlauf ist so zu deuten, daß die unter Stickstoffabspaltung auftretenden Benzoylreste sich an unzersetztes Azodibenzoyl, wohl in 1,6-Stellung, unter Bildung von Tetrabenzoylhydrazin



anlagern, da dieses bei der Verkochung in Tetralin noch in geringen Mengen nachgewiesen wurde.

Bei hoher Temperatur zerfällt dann Tetrabenzoylhydrazin in Diphenylfurodiazol und Benzoesäureanhydrid[2])



Die Bildung von Tri- und Dibenzoylhydrazin dürfte auf die Einwirkung geringer Mengen doch noch vorhandenen Wassers auf Azodibenzoyl[3]) zurückzuführen sein im Sinne der Gleichungen

$$2\,C_6H_5.CO.N{=}N.CO.C_6H_5 + H_2O \longrightarrow N_2 + (C_6H_5.CO)_2N{-}NH.CO.C_6H_5 + C_6H_5.COOH$$

$$2\,C_6H_5.CO.N{=}N.CO.C_6H_5 + 2\,H_2O \longrightarrow N_2 + C_6H_5.CO.NH{-}NH.CO.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.COOH\,.$$

Versuche, Azodiacidylverbindungen im Hochvakuum in Dampf überzuführen und diesen zu zersetzen, sind im Gange.

---

[1]) Vgl. Z. f. angew. Chem. **40**, 604 (1927); Sitzungsber. der Chem. Ges. Heidelberg.

[2]) R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] **70**, 275, Anm. (1904); J. Holzapfel, Inaug.-Diss. Heidelberg 1909, S. 19.

[3]) R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] **70**, 265 (1904).

Azodicarbonsäure-dimethylester erwies sich als viel beständiger als Azodibenzoyl und erleidet, in Dekalin erhitzt, keine Zersetzung. Auch die Verkochung in Tetralin führt nicht unter Abspaltung von Stickstoff zur Zersetzung des Esters, sondern, wie erwähnt[1]), zu einem Anlagerungsprodukt des Tetralins an diesen

$$\begin{matrix}(C_{10}H_{11})N\,.\,COOR\\ |\\ HN\,.\,COOR\end{matrix}$$

Azodicarbonsäure-dimethylester, in Naphthalin längere Zeit bis zum Sieden des letzteren erhitzt, gab etwa 65—70% seines Stickstoffs ab. Als Zersetzungsprodukte wurden in der Hauptsache Kohlenoxyd und Kohlensäure-dimethylester neben wenig Oxalsäure-dimethylester nachgewiesen. Die eingehendere Untersuchung, zumal auch in bezug auf Zwischenbildung eines Anlagerungsproduktes, steht noch aus.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **123**, 80 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München

Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore

7. Mitteilung

Von **L. Vanino** und **M. Prem**

(Eingegangen am 14. Juni 1929)

Breteau veröffentlichte seinerzeit in den Comptes rendus[1]) eine Arbeit über die Herstellung eines violetten Leuchtsteines, in der er die Ansicht vertritt, daß es zweckmäßig sei, die leuchterregenden Beimengungen, wie z. B. Wismut, erst der vorher geglühten Grundmasse, aus Calciumcarbonat und Schwefel bestehend, beizumischen, und ferner stellt er die Behauptung auf, daß die Flußmittel, als welche er Natriumcarbonat und Natriumchlorid verwendete, überflüssig seien.

Diese Ansicht widerspricht fast durchweg den Anschauungen neuerer Forscher, insbesondere auch der von Lenard und Klatt, und wir stellten uns daher zur Aufgabe, festzustellen, ob Breteaus Behauptungen begründet seien.

Versuche, bei denen die Breteauschen Angaben genau befolgt wurden, ergaben die Haltlosigkeit des ersten Vorschlages. Es zeigte sich nämlich, daß der Zusatz der leuchterregenden Beimengungen zur vorher geglühten Grundmasse keineswegs zweckmäßig ist, da, wie verschiedene Versuche zeigten, mit einem sofortigen Zusatze ein weit größerer Leuchteffekt erzielt wurde. Bei der Verwendung der Soda und des Kochsalzes als Flußmittel, welches seinerzeit Verneuil[2]) empfahl, zeigte sich keine besondere Verbesserung des Leuchteffektes. Daß aber die Flußmittel zur leichteren Schmelzbarkeit der Masse beitragen und gewisse, wie insbesondere Lithiumsalze, den Leuchteffekt erhöhen, steht außer allem Zweifel.

---

[1]) Compt. rend. **161**, 732 (1915).
[2]) Compt. rend. **104**, 501 (1887).

Daß Vanadin an Stelle von Wismut nicht zweckmäßig ist, wie Breteau erwähnt, konnten wir bestätigen. Dagegen empfiehlt sich die Anwendung von Calciumoxyd weit mehr als die Verwendung von Calciumcarbonat, das Breteau vorzieht. Auch ist es überflüssig, die Mischung 2 Stunden zu erhitzen. Ein $^3/_4$ stündiges Erhitzen genügt vollständig. Breteau schreibt ferner, daß ein langsames Abkühlen am Platze sei. Nach dem Urteile bedeutender Forscher, die sich mit dieser Materie beschäftigt haben, ist das Nachleuchten der Luminophore um so besser, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Darauf haben schon Lenard und Klatt und Waentig hingewiesen.

Anschließend an diese Ausführung möchten wir erwähnen, daß die Cerosalze einen sehr günstigen Einfluß im Verein mit Wismutsalzen hervorrufen.

Eine Mischung, bestehend aus

CaO	20,0	
S	6,0	
Li_2CO_3	2,0	
$Bi(NO_3)_3 . 5\,H_2O$ . . .	2,0	(0,5 : 100 Alkohol)
$Ce(NO_3)_3$	2,0	(0,5 : 100 Wasser)

ergab einen prächtigen Leuchteffekt mit warmem violetten Ton. Das Erhitzen erfolgte durch Einsetzen der Masse in den stark glühenden Rösslerofen. Glühdauer 15 Minuten.

Dabei ergab sich beim Studium dieser Komposition, daß die Verwendung von kolloidem Wismut und die Anwendung von mehr Cerosalz nicht zu empfehlen ist. Auch eignet sich als Flußmittel Lithiumcarbonat oder -sulfat allein viel besser, als ein Gemisch von Natrium-, Kalium- und Lithiumsulfat.

Weitere Versuche ergaben, daß ein Ersatz des Cerosalzes durch Urannitrat einen mattvioletten Ton hervorruft, und das mit Wolframtrioxyd ein grüngelb leuchtendes Produkt erzielt wird. Ein teilweiser Ersatz des Calciumoxyds durch Strontiumhydroxyd oder Bariumoxyd zeitigte keinen Vorteil. Durch Strontiumhydroxyd im Verhältnis 10 Ca : 10 Sr wurde die Masse hellblau. Durch Bariumoxyd im Verhältnis 15 Ca : 5 Ba grünweiß.

Bei verschiedenen anderen Versuchen ergab sich die überraschende Tatsache, daß bei gewissen Mischungen in wenigen Minuten die interessante Erscheinung der Phosphorescenz auf-

tritt. Als Versuchsobjekte kamen folgende Mischungen zur Verwendung:

I. Violett		II. Gelb	
CaO	20,0	$SrCO_3$	50,0
S	3,0	S	15,0
Li_2CO_3	2,0	NaCl	0,25
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2,0 (0,5 : 100 Alkohol)	Na_2CO_3	1,0
		$MnSO_4$	0,1

An Stelle des Carbonats wurde noch Strontiumoxyd verwendet, an Stelle beider Strontiumthiosulfat, dieses aber ohne Schwefelzugabe, da es sich bekanntlich beim Erhitzen in Strontiumsulfid und -sulfat verwandelt:

III. Tieforange

$BaCO_3$	40,0
S	3,0
Li_2CO_3	1,0
Rb_2CO_3	0,47

Auch bei dieser Mischung wurde an Stelle des Carbonats noch das Oxyd und das Thiosulfat in Anwendung gebracht.

Die Ergebnisse, welche nach einer Erhitzungsdauer von 5, 10, 15 und wenn nötig, 30 und 45 Minuten erzielt wurden, mögen die folgende Tabelle zeigen. Die Menge des jeweils erhitzten Pulvers betrug 12 g. Das Erhitzen der Masse erfolgte wieder im Rösslerofen. Setzt man die Masse in den glühenden Ofen, bedarf die Reaktion etwa die Hälfte der angegebenen Zeit. Letztere Ausführung empfiehlt sich besonders in der Vorlesung.

Tabelle

(Die am besten leuchtenden Produkte sind unterstrichen)

Nach	CaO violett	$BaCO_3$ tieforange	BaO orange	$SrCO_3$ gelb	SrO gelbgrün	SrS_2O_3 gelbl. weiß
5 Min.	deutliche Phosphorescenz	keine Phosph.	merkliche Phosph.	nur an einzelnen Stellen Phosph.	prächtige Phosph.	—
10 Min.	bereits gute Phosph.	merkliches Leuchten	bessere Phosph.	deutliche Phosph.	sehr gute Phosph.	—
15 Min.	volle Phosph.	besseres Leuchten	volle Phosph.	volle Phosph.	sehr gute Phosph.	sehr schwaches Leuchten

Tabelle (Fortsetzung)

Nach	CaO violett	$BaCO_3$ tieforange	BaO orange	$SrCO_3$ gelb	SrO gelbgrün	SrS_2O_3 gelbl.weiß
30 Min.	keine bessere Phosph.	volle Phosph.	gute Phosph., aber nicht so gut wie bei 15 Min.	gutes Leuchten, aber nicht so gut wie bei 15 Min.	—	sehr schwaches Leuchten
45 Min.	—	—	—	weniger gut wie bei 15 und 30 Min.	—	—

Bariumthiosulfat empfiehlt sich nicht zur Darstellung.

Wenn im allgemeinen zur Herstellung von Handelsprodukten ein längeres Erhitzen empfohlen wird, so geschieht dieses hauptsächlich deswegen, weil anscheinend solche Produkte eine größere Beständigkeit zeigen. Die Experimente werden fortgesetzt.